KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften. Organ f. d. Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

JOACHIM STAUFF
FRANKFURT/MAIN

Referatenteil: **E. ÜHLEIN**, Frankfurt a. M. · Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

Band 173 | November 1960 | Heft 1

INHALT

Originalarbeiten

Aus dem Laboratório da Produção Mineral, Ministério da Agricultura, Rio de Janeiro (Brasilien)

Zocher, H. und *C. Török*, Neuere Beiträge zur Kenntnis der Taktosole. Teil II: Weitere Fälle von Aluminiumhydroxyd-Taktosol und -Taktogel, sowie von komplizierteren Taktoiden (mit 15 Abbildungen auf 2 Tafeln in 31 Einzeldarstellungen) 1

From the Department of Colloid Science, University of Cambridge, Cambridge (England)

Ottewill, R. H. and *A. Watanabe*, Studies on the Mechanism of Coagulation. Part. 4. Some Considerations on the Coagulation of Sols of Small Spherical Particles under Conditions of Varying Ionic Strength and Surface Potential (with 5 figures) 7

From the College of Engineering, Cornell University Ithaca, N. Y. (USA) and the Department of Chemistry, University of Utah, Salt Lake City, Utah (USA)

Ruoff, Arthur L., George H. Stewart, Hyung Kyu Shin and *J. Calvin Giddings*, Diffusion of Liquids in Unsaturated Paper (with 6 figures and 2 tables) 14

Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Tübingen

von Engelhardt, W. und *S. Haussühl*, Schleiffestigkeit und spezifische freie Grenzflächenenergie der Alkalihalogenide vom NaCl-Typus (mit 9 Abbildungen in 11 Einzeldarstellungen und 10 Tabellen) 20

From the General Chemistry Dept., Indian Institute of Science, Bangalore (India)

Ramakrishna, V., The Effect of Temperature on the Magnetic Susceptibility of Vanadium Pentoxide Systems (with 4 figures and 1 table) 35

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Mit 70 Abbildungen in 98 Einzeldarstellungen und 29 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

INHALT (Fortsetzung)

From the Laboratory of Physical Chemistry, Faculty of Science, and Department of Applied Biochemistry, "Andrija Štampar" School of Public Health, Faculty of Medicine, University of Zagreb, Zagreb, Croatia (Yugoslavia)

Deželić, Gj. and *J. P. Kratohvil*, Determination of Size of Small Particles by Light Scattering. Experiments on Ludox Colloidal Silica (with 7 figures and 10 tables) 38

Aus dem Institut für Kunststoffe der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Schlosser, Eckard, Zur phänomenologischen Theorie der Visko-Elastizität. VI. Die Erweiterung der phönomenologischen Relaxationstheorie durch Berücksichtigung mikroskopischer Trägheitseffekte (mit 13 Abbildungen in 19 Einzeldarstellungen) 48

Aus dem Eduard-Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

Scholz, Armin, Neue Ergebnisse über die innerkristalline Quellung (mit 1 Tabelle) 61

Aus dem Lehrfach für Kolloidchemie der Universität Kiel

Thiele, Heinrich und *Herbert Lamp*, Über die Spinnbarkeit kolloider Systeme (mit 9 Abbildungen in 11 Einzeldarstellungen und 5 Tabellen) 63

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem Meß- u. Prüflaboratorium der Anwendungstechnischen Abteilung der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein

Thurn, H., Eine Methode zur Messung der dynamisch-mechanischen Eigenschaften von dünnen Filmen, Pulvern und Fasern aus hochpolymeren Stoffen (mit 1 Abbildung in 2 Einzeldarstellungen) 72

Aus dem Institut für Kolloidchemie der Technischen Hochschule Dresden

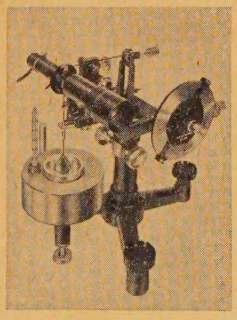
Wolfram, E., Über die „Umhaftung" von Flüssigkeiten (mit 1 Abbildung in 2 Einzeldarstellungen) 73

Buchbesprechungen 74

Zur Besprechung eingegangene Bücher 79

Referate 80

Berichtigung: *O. Kratky* und *H. Sand* (Graz), Röntgenkleinwinkeluntersuchungen an Naturkautschuklösungen [Kolloid-Z. **172**, 18–29 (1960)] 96



KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39
Gertigstraße 31

Interfacial Tensiometer nach Lecomte de Noüy zum Messen der Oberflächen- und Grenzflächenspannungen von Flüssigkeiten

Dringend gesucht:

Kolloid-Zeitschrift

Band 134, Heft 2 und 3

Band 135, Heft 1.

Angebote erbeten

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG
Darmstadt · Holzhofallee 35

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 173 November 1960 Heft 1

Aus dem Laboratório da Produção Mineral, Ministério da Agricultura, Rio de Janeiro (Brasilien)

Neuere Beiträge zur Kenntnis der Taktosole

Teil II: Weitere Fälle von Aluminiumhydroxyd-Taktosol und -Taktogel, sowie von komplizierteren Taktoiden

Von H. Zocher und C. Török

Mit 15 Abbildungen auf 2 Tafeln in 31 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 29. Februar 1960)

Nachdem die Entstehungsbedingungen des kürzlich aufgefundenen Aluminiumhydroxyd-Taktosols[1]) in großen Zügen bekannt waren, wurde zunächst versucht, auch bei anderen gealterten Solen aus der gleichen Versuchsreihe Taktosol zu erhalten. Zu diesem Zweck wurde die in der vorangehenden Veröffentlichung beschriebene Behandlung fortgesetzt, unter eventueller Regulierung der Konzentration an Al_2O_3 und Essigsäure auf ähnliche Werte wie bei dem in I beschriebenen Sol (TA 3). Es gelang dies tatsächlich in zwei Fällen (TA 5 und TA 7).

Für das Sol TA 5 war der Ansatz der gleiche wie bei TA 3 gewesen (Al + 3 HCO_2CH_3), auch das Verfahren war im wesentlichen das gleiche. Vor der neuerlichen Behandlung war es ein viskoses, klares Sol von kräftiger Fließdoppelbrechung. An den Wänden des Gefäßes hatte sich ein kristalliner Niederschlag von noch unbekannter Natur angesetzt. Nach Verdünnung mit Wasser von $^1/_5$ des Volumens, wobei die Fließdoppelbrechung nur wenig abnahm, wurde das Sol auf dem siedenden Wasserbade 3 Wochen lang erhitzt.

Die Taktosolbildung setzte nach Stehen bei Zimmertemperatur über Nacht ein. Das Ataktosol enthielt 3,2% Al_2O_3 und 0,35 Mol Essigsäure pro Al-Atom. Dieses Taktosol wies sehr viele Partikeln der schon früher erwähnten Verunreinigung auf, welche die Konturen der Taktoiden im Dunkelfeld deutlicher erkennbar machen. Die Taktoiden besitzen vielfach unregelmäßige und wenig glatte Formen. Durch längeres Absitzenlassen und Verwendung des oberen Teiles des Taktosols wurden auch damit sehr regelmäßige Taktoiden erhalten. Die Abbildungen 1a–1d geben die gleiche Stelle eines Präparats dieses Taktosols wieder, wobei 1a im polarisierten, 1b im natürlichen durchfallenden Licht (bei sehr enger Blende), 1c bei Dunkelfeldbeleuchtung (Kondensor D 0.80 von Leitz) und 1d mit Schlierenbeleuchtung aufgenommen wurde. Im Dunkelfeld zeigt das Taktosol eine schwache bläuliche Trübung ohne merkliche Polarisation. Dabei, und besonders bei Schlierenbeleuchtung, ist deutlich, daß die verunreinigenden Partikeln an der Grenzfläche zwischen Taktosol und Ataktosol angereichert sind und im Inneren der Taktoiden kaum vorkommen, d. h. also, daß sie aus dem Inneren der Taktoiden herausgestoßen werden, daß das Taktosol durch seine Tendenz zur Parallelordnung der aufbauenden Partikeln eine Art Selbstreinigungsvermögen besitzt wie ein Kristallgitter. Bei Kristallen erfolgt die Ausscheidung vom Fremdmaterial während des Wachstums. Bei einem beweglichen zweiphasigen System – sei dies ein kolloides oder niedermolekulares System – kann die Ausscheidung auch nachträglich erfolgen. Insbesondere ist zu erwarten, daß beim Zusammenfließen von kleineren Taktoiden zu einer einzigen großen die Oberflächen sich ihrerseits vereinigen und daß an ihnen angelagerte Verunreinigungen damit an der Oberfläche der resultierenden großen Taktoide zusammengeschoben werden, wie auch bei isotropen Phasen. Bei dem in I wiedergegebenen Beispiel war offenbar die Beweglichkeit nicht ausreichend (vielleicht infolge zu starker Verunreinigung der Grenzflächen), um die Oberflächenschichten zu vereinigen, so daß die größeren Taktoiden noch als aus kleineren zusammengesetzt erscheinen bzw. daß sich kleine Ataktoiden in den Taktoiden erhalten. Auch die z. T. stärker längliche, spitzere Form der Taktoiden spricht für eine geringere Beweglichkeit.

Das Phänomen der Anreicherung von verunreinigenden Partikeln an der Grenzfläche zwischen Taktosol und Ataktosol kann als eine Art Adsorption betrachtet werden. Auch

[1]) Vgl. Teil I, Kolloid-Z. **170**, 140 (1960) (im folgenden mit I bezeichnet).

insofern zeigt also diese Grenzfläche eine für die Grenzfläche zwischen niedermolekularen Phasen charakteristische Besonderheit, wenn auch vorausgesehen werden kann, daß die Dimensionen der anzureichernden Partikeln denen des aufbauenden Kolloids wenigstens vergleichbar sein müssen.

Das Sol TA 7 wurde durch Auflösen von einem Äquivalent Aluminium in einem Liter $^1/_3$ n. Essigsäure hergestellt. Die zur Auflösung erforderliche Menge Merkuriazetat war fünffach größer als bei TA 3 und TA 5. Das trübe, Gelstücken enthaltende Sol wurde durch Zentrifugieren gereinigt. Ein Teil davon, TA 7a, wurde wie üblich klargekocht, aber das Auskochen abgebrochen, bevor Fließdoppelbrechung eintrat. Auch nach vierjährigem Stehen war im Polariskop keine Doppelbrechung zu sehen. Die neuerliche Behandlung bestand in einem Auskochen während einiger Stunden und einwöchentlichem Stehen auf dem siedenden Wasserbad.

Nach dieser Behandlung trat eine kräftige Fließdoppelbrechung auf. Nach einer weiteren Woche auf dem Wasserbade erschien ein dauernd doppelbrechender Bodensatz, dessen Untersuchung das Vorliegen von Taktosol zeigte.

Das Ataktosol enthielt 5,6% Al_2O_3 und 0,41 Mol Essigsäure pro Al-Atom. Die Menge der Verunreinigung war geringer als bei TA5. Bei Schlierenbeleuchtung zeigten die Taktoiden trotzdem ein stark zerklüftetes Aussehen (Abb. 2), was augenscheinlich auf ein Vorliegen von Ataktoiden im Taktosol beruht wie bei der erwähnten Dunkelfeldaufnahme in I.

Der Anteil TA7b hatte seit seiner Herstellung ungekocht gestanden und wurde nun ebenso wie TA7a behandelt. Bei ihm trat Fließdoppelbrechung nach 2wöchentlichem Erhitzen im Wasserbad auf und nach weiteren $2^1/_2$ Monaten Taktosol. Wie zu erwarten, enthält dies Sol kaum merkliche Mengen der genannten Verunreinigung. Das Taktosol ist sehr leicht beweglich, so daß die Taktoiden besonders schöne glatte Form zeigen.

Es wurde nun auch der Versuch unternommen, ein Taktosol in kürzerer Zeit entstehen zu lassen. Tatsächlich gelang auch dieses in gewissem Grade.

Für dieses Sol, TA 9, wurden 4,5 g Aluminiumfolie unter Merkuriazetatzugabe und bei zeitweiliger Kühlung in $^1/_4$ Liter 2n Essigsäure gelöst und nach Verdünnung auf das achtfache Volumen wie oben eingekocht. In dieser Verdünnung bleibt die Lösung klar, die Ausfällung von basischem Azetat tritt nicht ein.

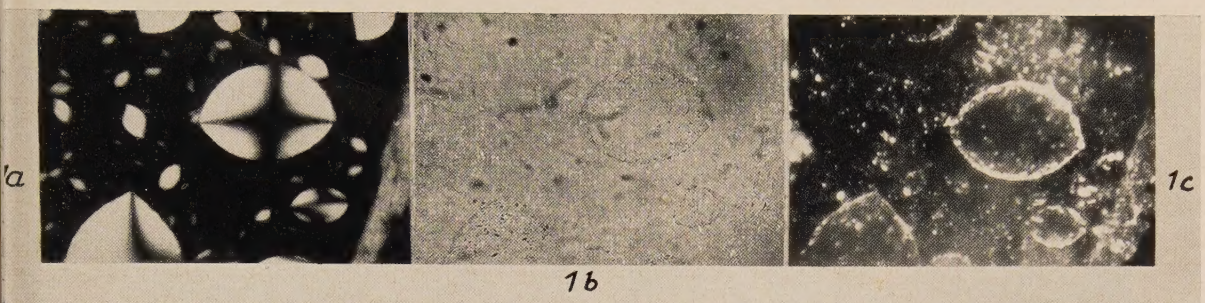
Nach Vertreibung der Essigsäure und 4-wöchigem Altern auf dem siedenden Wasserbad zeigte das schwach trübe, viskose Sol beim Schütteln unter dem Polariskop Interferenzfarben bis zur vierten Ordnung mit langsamer Relaxation. Die Analyse ergab 3,0% Al_2O_3 und 0,13 Mol Essigsäure pro Al-Atom. Um das Sol dem TA3 anzugleichen, wurde die fehlende Menge Essigsäure zugesetzt. Nach weiterem 2wöchigen Stehen auf dem Wasserbade ergab der Bodensatz zwar sehr kleine, aber deutliche Taktoiden. Die Relaxationszeit der Doppelbrechung des Ataktosols nahm dabei ab.

Neben den Taktoiden enthielt der Bodensatz dieses Sols, ebenso wie der von anderen Solen – seien es taktoidbildende oder nicht – ein dauernd doppelbrechendes Gel. Es erhebt sich dabei die Frage, ob diese Anisotropie nur das Resultat einer Deformation mit sehr großer, praktisch unendlicher, Relaxationszeit darstellt oder ob es sich um eine gleichgewichtsmäßige Anisotropie handelt wie bei einem Taktosol. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß ein *Taktosol* ebenso in ein „*Taktogel*" übergehen kann wie ein *Ataktosol* in ein „*Ataktogel*". Der Unterschied zwischen Taktogel und Ataktogel besteht darin, daß im Falle von Deformation das erstere die Tendenz besitzen muß, eine gleichgewichtsmäßig bestimmte Anisotropie anzunehmen, während im zweiten Falle dem Gleichgewicht die Isotropie entspricht. Der Unterschied zwischen Taktosol und Taktogel ist, ebenso wie der zwischen Ataktosol und Ataktogel, analog dem zwischen flüssigem und glasartigem Zustand, der bei Mesophasen, ebenso wie bei amorphen Körpern bekannt ist. Die hier beobachteten Gele zeigen stets eine deutlich schaumartige Struktur im Polarisationsmikroskop, wobei die Poren vielfach groß genug sind, um die Form von Ataktoiden erkennen zu lassen (siehe Abb. 3, schwach und Abb. 4, stark vergrößert). Es dürfte sich also um Taktogele handeln.

Naturgemäß hat man auch bei den Taktoiden die beiden Möglichkeiten zu betrachten,

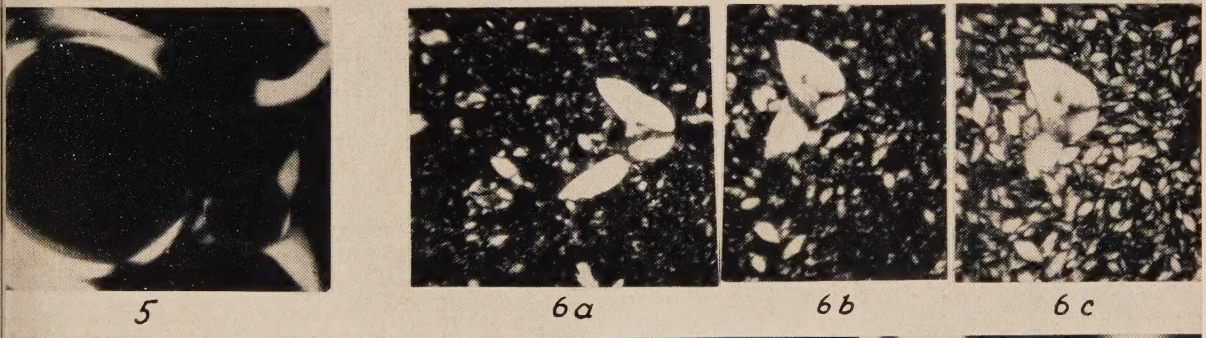
Legenden zu nebenstehender Tafel I:

Abb. 1. Taktoiden (TA5). a) zwischen gekreuzten Polarisatoren, 40×, b) in natürlichem Licht (enge Blende), 40×, c) im Dunkelfeld, 40×, d) bei Schlierenbeleuchtung, 60×. – Abb. 2. Taktoiden (TA7a) bei Schlierenbeleuchtung, 60×. – Abb. 3. Taktogel mit Schaumstruktur, 40×. – Abb. 4. Taktogel mit Schaumstruktur, 160×. – Abb. 5. Taktoiden an Luftblasen, 100×. – Abb. 6. Homogenisiertes Präparat, 40×. a) zu Beginn, b) nach einer Stunde, c) nach zwei Stunden, d) nach 20 Stunden, e) nach 5 Monaten. – Abb. 7a, b. Drillingstaktoiden (TA3), 70×. – Abb. 8a, b. Taktoidenvierling (TA3), 70×

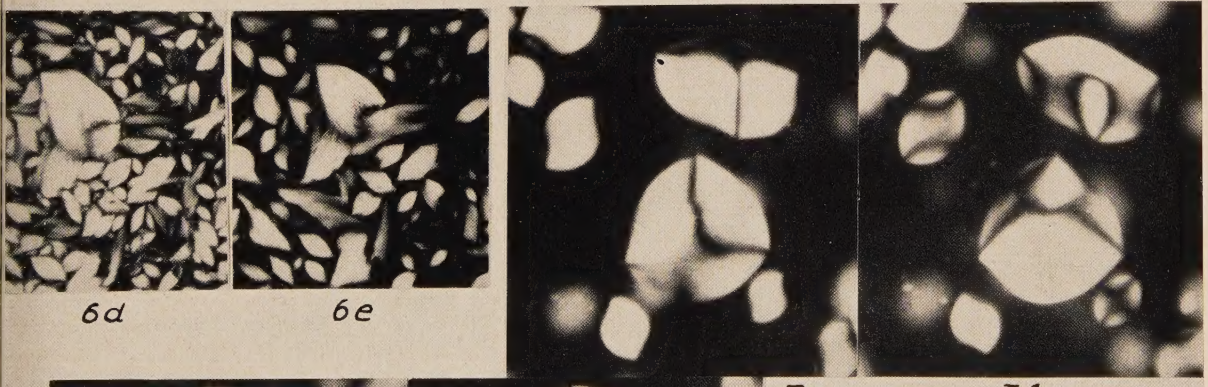


1a 1b 1c

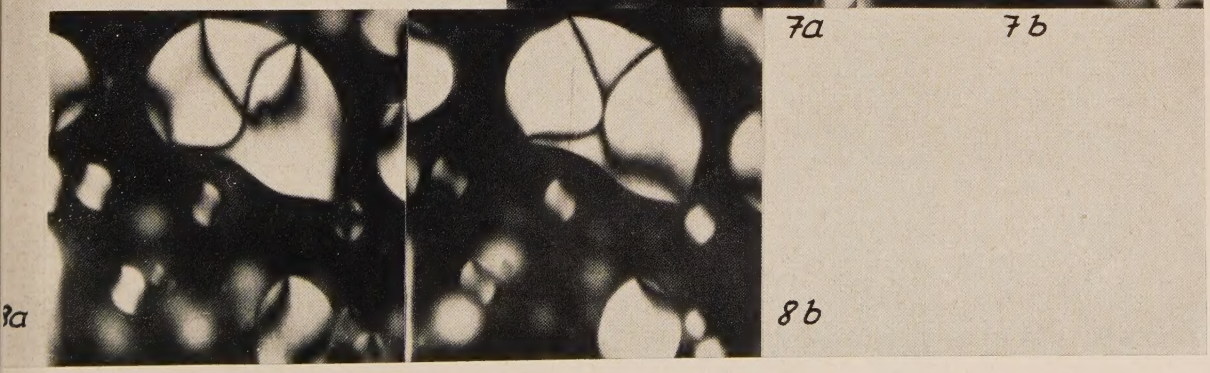
1d 2 3 4



5 6a 6b 6c

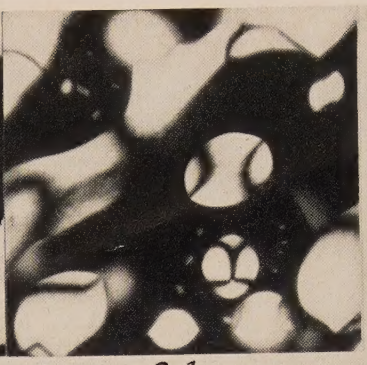


6d 6e 7a 7b



8a 8b

9a



9 b

10a

10 b

11a

11 b

12a

12 b

13a

13 b

14a

14 b

15a

15 b

daß es sich um Teile von Taktosol oder von Taktogel handelt, daß man es sozusagen mit „*Soltaktoiden*" oder mit „*Geltaktoiden*" zu tun hat. Die Geltaktoiden können offensichtlich aus Soltaktoiden derart entstehen, daß sie ihre äußere Form und die innere Anordnung der Anisotropie beibehalten. Aus unseren Beobachtungen an Sol TA 9 geht aber hervor, daß Geltaktoiden auch aus größeren Teilen vom Taktogel entstehen können. Wird bei der Präparatherstellung Taktogel zu einem Faden ausgezogen, so treten an ihm vielfach Einschnürungen auf, die nach einiger Zeit zur Abschnürung von Tröpfchen in der Form von Soltaktoiden führen. Bemerkenswerterweise ist die Auslöschung in solchen Geltaktoiden zunächst ziemlich gleichförmig, und erst nach einiger Zeit wird die für Soltaktoiden charakteristische kreuzförmige Auslöschung deutlich. Die äußere Form der Taktoiden stellt sich danach rascher ein als ihre innere Struktur. Maßgebend für diese Erscheinung ist, daß das Gel noch weich genug ist, und daß die Dimensionen des Geltropfens nicht zu groß sind.

An der Grenzfläche gegenüber Luft lagern sich die Taktoiden häufig parallel an. Abb. 5 zeigt eine große und zwei kleine Luftblasen, an welche sich Taktoiden im wesentlichen mit ihrer Längsrichtung parallel angelagert haben.

Wird das Gemisch von Taktosol und Ataktosol heftig durchgerührt, so sind außer vereinzelten größeren Taktoiden nur sehr kleine in größerer Zahl zu erkennen. Die Gesamtmenge von Taktosol ist offenbar recht gering. Im Laufe der Zeit jedoch wachsen die Taktoiden, und zwar nicht nur durch Zusammenfließen (vgl. Abb. 6a mit 6b), sondern auch auf Kosten von Material, welches aus dem Ataktosol stammt. Die Abb. 6a–6e zeigt ein solches Präparat von TA 7a unmittelbar nach der Herstellung, nach einer Stunde, nach 2 Stunden, 20 Stunden und nach 5 Monaten. Schließlich ist augenscheinlich Synerese eingetreten, was bei Taktoiden bemerkenswerterweise auch ohne Gelbildung erfolgen kann. Deutlich ist in Abb. 6e eine „innere Synerese", d. h. das Auftreten kleiner Ataktoiden zu sehen, welche dem Taktosol eine schaumartige Struktur und damit ein faseriges Aussehen erteilen. Das Aussehen und Verhalten dieses Taktosols lassen auf eine nicht sehr hohe Beweglichkeit schließen. „Alterungsvorgänge", wie die Schrumpfung unter Anisotropiezunahme und eventueller Vakuolenbildung, dürften auch bei der Alterung von biologischem Gewebe von Bedeutung sein.

Auch Ataktogele, welche Taktoiden oder doppelbrechende Verunreinigungen enthalten, treten oft auf und sind durch ihr wabenartiges Aussehen infolge von Vakuolenbildung leicht zu erkennen.

Außer den einfachen Taktoiden finden sich in den Mikropräparaten noch verschiedene kompliziertere Strukturen, welche durch Zusammenfließen von mehreren Taktoiden ohne Vereinigung zu einer einheitlichen großen Taktoide entstanden sind.

Maßgebend für die Konfiguration sind außer der Grenzflächenspannung die mechanischen Eigenschaften, welche – wie schon in I dargelegt – von der gleichen Art sind wie die der nematischen Phasen. Wie es bei diesen häufig der Fall ist, liegt auch hier die Anisotropieachse fast ausnahmslos parallel zu Objektträger und Deckglas. Da *Torsion* um die Senkrechte zur Fläche des Präparats nur bei dicken, wenig geordneten Präparaten beobachtet wurde, treten fast nur *Divergenz* und *Inflexion* auf. Die Anisotropie wechselt im Taktosol ihre Richtung – außer an *Unstetigkeiten* – von Ort zu Ort kontinuierlich, wie ja auch in einer einfachen Taktoide. Berühren sich zwei einfache Taktoiden, so vereinigen sie sich zuerst mit je einer Spitze zu einem herzförmigen Zwilling[2]), welcher aber instabil ist: auch die beiden anderen Spitzen vereinigen sich – sofern keine zufällige Behinderung auftritt, so daß eine einfache Taktoide entsteht. Legt sich indessen eine dritte Taktoide in den einspringenden Winkel, so daß ihre beiden Spitzen sich mit den benachbarten des Zwillings vereinigen, so entsteht ein metastabiler Drilling[3]). Die im Zentrum zurückbleibende Unstetigkeit besteht aus drei sich gegenseitig berührenden Kurvenzügen, entspricht also einer in sich geschlossenen, nur mit Hilfe einer Aktivierungsenergie aufzubrechenden Struktur. Nach einer von *G. Friedel* für die nematischen

[2]) Bei V_2O_5 früher (1) beschrieben.
[3]) Bei V_2O_5 ebenfalls schon früher (2) beobachtet.

Legenden zu nebenstehender Tafel II:

Abb. 9a, b. Taktoidenvierling rund (TA 3), 70×. – Abb. 10a, b. Unstetigkeit (+ 2), 40×. – Abb. 11a, b. Langgestreckte Aggregate, 40×. – Abb. 12a, b. Gedrungene Aggregate, 40×. – Abb. 13a, b. Verbiegungen von Taktosol um Ataktoiden, 40×. – Abb. 14a, b. Zwei Paare von (+ 1) und (— 1) Unstetigkeiten, 40×. – Abb. 15a, b. Je zwei Unstetigkeiten (+ 2) und (— 2), 40×

Phasen eingeführten Nomenklatur[4]) besitzt diese Unstetigkeit das Symbol (− 1). Abb. 7a und 7b zeigt zwei solche Drillinge nebeneinander, wobei in dem kleineren in der einen Bildhälfte zwei der drei Elementartaktoiden fast in Auslöschung stehen, in der anderen die dritte vollständig.

Taktoiden mit einer Unstetigkeit vom Symbol (+ 1) könnten durch Verbiegung einer Taktoide bis zur Vereinigung ihrer Spitzen oder dadurch zustande kommen, daß eine einfache Taktoide mit ihrer Spitze eine zweite auf der Mitte der Seitenfläche trifft und die zweite sich dann auf beiden Seiten um die erste herumlegt. Dadurch würde eine tropfen- oder tränenförmige Taktoide entstehen. Tatsächlich wurde eine solche noch nicht beobachtet.

Im Gegensatz zu den Taktoiden des Vanadinpentoxyds wurden aber bei Aluminiumhydroxyd mehrfach Taktoiden beobachtet mit einer zentralen Unstetigkeit vom Symbol (− 2). An einer solchen Unstetigkeit schmiegen sich vier Bögen aneinander, und die Taktoide stellt einen Vierling dar, entstanden durch die mehr oder minder symmetrische Vereinigung von vier Elementartaktoiden. Abb. 8 zeigt einen solchen Vierling mit den vier Divergenzpunkten auf der Peripherie. Der Tropfen mit Kreuz in Abb. 9 hat einen gleichförmigen Rand, zu dem die Partikeln überall parallel stehen. Danach handelt es sich um eine konzentrische Anordnung vom Symbol (+ 2). Abb. 10 dagegen enthält eine radiärstrahlige Konfiguration, deren Unstetigkeit ebenfalls das Symbol (+ 2) besitzt. Allerdings liegt diese Unstetigkeit nicht im Inneren einer allseitig von Ataktosol umgebenen Taktoide, sondern es bestehen mehrere Brücken zu anderen Teilen des Taktosols, von dem dieses Gebiet sozusagen nur durch mehrere Ataktoiden weitgehend getrennt ist. Die Form der Grenzen zwischen Taktosol und Ataktosol in diesem Bilde macht wahrscheinlich, daß das Taktosol am Glase anliegt und damit in seiner Beweglichkeit behindert ist.

Kompliziertere Zusammenlagerungen können je nach der Beweglichkeit des Taktosols verschiedenartige Formen besitzen. Abb. 11 zeigt langgestreckte, Abb. 12 gedrungene Formen. Sofern nicht die in sich geschlossenen Verbiegungen von Symbol ± 1 bzw. ± 2 den inhomogen orientierten Gebieten die entsprechende Metastabilität verleihen, sind diese Aggregate instabil. Infolge von Verfestigungen verschiedener Art können sie indessen recht beständig werden. Abgesehen von der Möglichkeit des Anhaftens an Objektträger bzw. Deckglas oder an Fremdpartikeln irgendwelcher Art, auch Einbettung in ein Ataktogel, kann man noch zwei Störungen durch Verfestigungen des Taktosols an sich unterscheiden. Zunächst kann der Übergang in ein Taktogel graduell erfolgen, so daß die Grenzflächenspannung zwar noch recht kompakte Formen entstehen läßt, die innere Ordnung aber schon wenig regelmäßig ist. Dies scheint bei dem Präparat von Abb. 12 der Fall zu sein. Wie wir schon gesehen haben, kann aber auch ein an sich recht bewegliches Sol an seiner Oberfläche durch „Verunreinigungen" eine Versteifung erfahren, eine Gelhaut erhalten. Dann wird das mechanische Verhalten dem von verunreinigtem Quecksilber ähnlich werden, das beim Fließen eine Art Schlauch hinterläßt, gefüllt mit noch gut beweglichem Quecksilber. Die langgestreckten Aggregate wie in Abb. 11 dürften durch solche Hautbildung zustande kommen.

Größere zusammenhängende Gebiete von gut beweglichem Taktosol zeigen eine Reihe verschiedener gesetzmäßiger Anordnungen. Von den im I bereits besprochenen Ataktoiden findet sich in Abb. 13 eine Mikrophotographie, auf der die Verbiegungen gut zu erkennen sind, mit welchem das Taktosol diese Art von „Vakuolen" umgibt.

Häufig sind außerdem in den größeren zusammenhängenden Gebieten Unstetigkeiten vom Symbol (+ 1) oder (− 1), und zwar treten diese fast stets in Paaren auf von je einem (+ 1)- und einem (− 1)-Punkt. In Abb. 14 sind zwei solche Paare zu sehen, bei denen die Richtungen von (− 1) nach (+ 1) einander entgegengesetzt liegen, und zwar wie gewöhnlich ungefähr senkrecht zu dem annähernd gleichförmig orientierten Taktosol der Umgebung. Derart einander entgegengerichtete Doppelpaare wurden überraschend häufig beobachtet. Auf den Verbindungslinien der Unstetigkeiten steht das Taktosol parallel zu diesen Linien. Verlaufen die Schwingungsrichtungen der Polarisatoren parallel und senkrecht zur Verbindungslinie (Abb. 14a), so zeigt die auf ihr verlaufende dunkle Zone bei dem Punkt (+ 1) eine schärfere Einschnürung als beim (− 1)-Punkt. Die Orientierung ist an der Unstetigkeitsstelle (+ 1) offenbar strenger als bei der Dis-

[4]) Bezüglich der entsprechenden Konfigurationen vgl. (3).

[5]) Hier wie im folgenden stehen die Polarisatorschwingungen in *a* parallel zum Bildrande, in *b* unter 45° dazu.

kontinuität (– 1). In der Verlängerung der dunklen Zone über die Unstetigkeitspunkte hinaus steht das Taktosol naturgemäß zur Verbindungslinie senkrecht, so wie im wesentlichen in der weiteren Umgebung. Bei Drehung der Polarisatoren um 45° entsteht – wie zu erwarten – eine in sich geschlossene dunkle Kurve, welche in Bezug auf die Verbindungslinie polar ist (Abb. 14b). Sie ist bei (+ 1) scharf und bildet nach innen zu einen Winkel < 180°, bei (– 1) ist sie verbreitert und bildet nach innen zu einen Winkel > 180°. Diese Asymmetrie könnte vielleicht daraus zu verstehen sein, daß das Zusammenwirken der beiden Unstetigkeiten eine Verstärkung der Tendenz zur Orientierung parallel zur Verbindungslinie bewirkt, und damit bei (+ 1) die nach innen gerichtete Divergenz, bei (– 1) die nach außen gerichtete Inflexion verstärkt. Es wurden aber keine (+ 1)-Unstetigkeiten gefunden, an denen zwischen gekreuzten Polarisatoren die dunklen Büschel beim Drehen immer einen Winkel von 180° miteinander bildeten. Bei Diagonalstellung war der Winkel stets kleiner nach der radiär verlaufenden Achsenrichtung hin. Dies ist auch der Fall, wenn in der Nachbarschaft keine (– 1) Unstetigkeit zu sehen ist. Man gewinnt so den Eindruck, daß die Änderung der Achsenrichtung um die Unstetigkeit herum stets ungleichmäßig ist, und zwar in dem Sinne, daß die Divergenz stets stärker ist als die Inflexion. Das würde wohl bedeuten, daß der Elastizitätsmodul für Divergenz merklich kleiner ist als der für Inflexion.

Abb. 15 zeigt zwei Unstetigkeiten vom Symbol (– 2) und zwei ungefähr radiärstrahlige von (+ 2) innerhalb einer größeren, annähernd gleichmäßig orientierten Masse von Taktosol. Die dunklen Büschel des Auslöschungskreuzes bei (+ 2) sind schärfer als bei (– 2).

Dem Nationalen Forschungsrat Brasiliens (Conselho Nacional de Pesquisas), sowie dem Laboratório da Produção Mineral sind wir für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten sehr zu Dank verpflichtet.

Zusammenfassung

Durch Fortsetzung der Behandlung, welche früher zu einem Taktosol führte, gelang es bei zwei weiteren 4—5 Jahre alten Aluminiumhydroxydsolen, Taktosol zu erhalten. Auch in einem neuerlich hergestellten Sol trat nach 3monatiger Alterung bei 100° Taktosol auf.

Die Struktur von verschiedenen bei den neuen Taktosolen beobachteten komplizierteren Taktoiden, sowie von Unstetigkeiten in größeren zusammenhängenden Gebieten wurde an Hand von Mikrophotographien erläutert und ihr Zustandekommen diskutiert.

Schrifttum

1) *H. Zocher* und *K. Jacobsohn*, Kolloid-Z. **41**, 220 (1927).

2) *H. Zocher* und *K. Jacobsohn*, Kolloid-Beih. **28**, 170 (1929).

3) *H. Zocher* und *V. Birstein*, Z. physik. Chem. **A 142**, 120 (1929).

From the Department of Colloid Science, University of Cambridge, Cambridge (England)

Studies on the Mechanism of Coagulation

Part 4. Some Considerations on the Coagulation of Sols of Small Spherical Particles under Conditions of Varying Ionic Strength and Surface Potential

By R. H. Ottewill and A. Watanabe)*

With 5 figures

(Received January 21, 1960)

In previous communications the coagulation of sols due to the adsorption of organic ions at constant ionic strength has been considered (1, 2); experimental work showed that, in general, this theory was successful in explaining the observed results (2, 3, 4, 5). The complementary case of coagulation occurring at constant *Stern* potential and varying ionic strength has been considered by *Reerink* and *Overbeek* (6). Both theories used as their basis the balance between the repulsive and attractive potential energies of interaction in the manner propounded by *Derjaguin* and *Landau* (7) and *Verwey* and *Overbeek* (8).

However, another case of sol coagulation which is very common in practice is the situation where both ionic strength and surface potential vary simultaneously. In this communication an attempt is made to obtain a theoretical treatment for this case. Although the treatment involves certain approximations and is therefore not completely quantitative the results predict a number

*) Present address: Institute for Chemical Research, Kyoto University, Kyoto (Japan).

of phenomena which are observed experimentally. The treatment is again confined to the case of small spherical particles of radius a, under conditions such that $\tau = \varkappa a$ (where $\varkappa$ is the *Debye-Hückel* reciprocal length) remains reasonably small. In these circumstances an approximation can be used for the repulsive potential energy contribution which is a relatively simple expression; moreover, for small spherical particles at low ionic strength the *Debye-Hückel* approximation has been found to hold reasonably well even for potentials greater than 25 mV (9).

Theoretical

The Potential Energy of Repulsion V_R

For two spherical particles of radius a, and electrical potential ψ, with their surfaces and centres distances H_0 and R cm. apart respectively, the potential energy of repulsion is given approximately by the simple expression (8).

$$V_R = \frac{\varepsilon a \psi^2}{u+2} \cdot e^{-\tau u}, \qquad [1]$$

where ε is the dielectric constant of the medium in which the particles are suspended and $u = H_0/a$.

Eq. [1] holds provided that τ does not become large, and in the experimental work to be described in part 5 of this series particles of radius 100 Å, and of near spherical shape, were used so that coagulation measurements could be carried out at τ values lower than 10. Only in a few cases for some monovalent ions the latter value was exceeded.

Strictly, the right hand side of eq. [1] must be multiplied by a factor which depends on whether interaction occurs at constant potential or constant charge. However, for both cases, over the range of interest, this factor is close to unity (8) and since eq. [1] is already an approximation the slight overestimation of V_R involved is not large enough to affect the general trend of the arguments advanced.

For the moment the potential ψ will be defined as that part of the potential drop in the electrical double layer of the sol particle which is important from the standpoint of stability.

The Potential Energy of Attraction V_A

In addition to the repulsive forces between the particles, the *van der Waals* attractive forces must also be considered, since these play an important part in causing cohesion between the particles at low repulsive potential energies (10). For the case of two spherical particles of equal size the potential energy of attraction takes the simple form,

$$V_A = \frac{-A}{12\,u}, \qquad [2]$$

where A is the *van der Waals* constant.

The Total Energy of Interaction V and the Stability Ratio W

For an essentially lyophobic system, in which solvation can be neglected, the total energy of interaction V is simply the sum of the attractive and repulsive components, and we may write,

$$V = V_R + V_A$$

whence from equations [1] and [2] we find,

$$V = \frac{\varepsilon a \psi^2}{u+2} e^{-\tau u} - \frac{A}{12\,u}. \qquad [3]$$

Following *Fuchs* (11) and considering slow coagulation as a diffusion process in a field of force, the stability ratio W may be defined by the equation,

$$W = 2 \int_0^\infty e^{V/kT} \frac{du}{(u+2)^2} \qquad [4]$$

and is thus directly related to the potential energy of interaction. Combination of [3] and [4] gives therefore

$$W = 2 \int_0^\infty e^{1/kT \left[\frac{\varepsilon a \psi^2}{u+2} \cdot e^{-\tau u} - \frac{A}{12\,u}\right]} \frac{du}{(u+2)^2}. \qquad [5]$$

In a previous communication (1) integration of eq. [5] was carried out by utilisation of the fact that the curve of $e^{V/kT}$ against u approximated closely to a *Gaussian* curve; hence the potential energy at the maximum, V_m, was used as a measure of sol stability. In this manner an analytical expression for W in terms of ψ at constant τ was obtained, namely,

$$\ln W = \frac{A}{24\,kT}\left[\frac{D^2\psi^2}{1+2\tau} - D\psi\right] - 3/2 \ln D\psi + B, \qquad [6]$$

where

$$D^2 = \frac{12\,(2\tau+1)\,\varepsilon a}{A}$$

and

$$B = \ln 2\sqrt{\pi} - 1/2 \ln \frac{A}{6\,kT} + \frac{A}{24\,kT}.$$

This expression was found to hold analytically until very small values of ψ were reached (i. e. $\psi < 5$ mV). However, the deviations which occurred for ψ values

smaller than 5 mV could be neglected since the values of W in this region were found to be considerably less than unity. On the basis of *Smoluchowski*'s analysis (12) rapid coagulation occurs when $W = 1$, i. e. all collisions are effective in causing cohesion; experimentally, determinations of the rate of rapid coagulation give results which are very close to that expected from *Smoluchowski*'s theory (13). In practice therefore it is

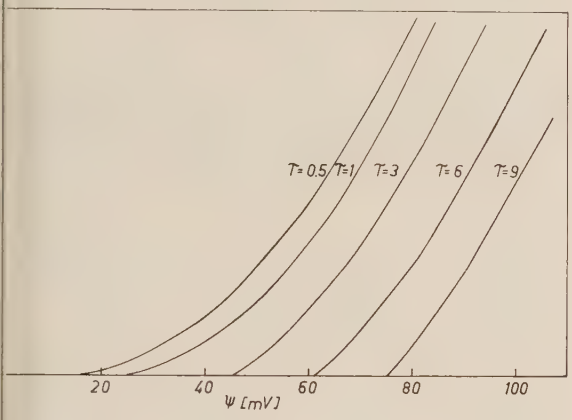


Fig. 1. Log W against ψ curves for constant values of τ

necessary that an equation should be reliable down to $W = 1$, or slightly lower; this criterion is fulfilled by eq. [6]. In parts 1 and 2 of this series (2, 3), studies were reported on the coagulation of positive silver iodide sols by anionic surface active agents, under conditions of constant τ. Excellent agreement was obtained between the experimental curves of stability against potential and those predicted by eq. [6] for an A value of 3×10^{-12} erg, thus lending support to the general validity of the theory.

The aim of the present work was to obtain a theoretical analysis of systems in which ψ and τ change simultaneously. It is clear that one method of approach is by using eq. [6] to compute log W against ψ curves at various values of τ. Such calculations have been carried out for particles of radius 100 Å, using $A = 3 \times 10^{-12}$ erg, $T = 298°$ K and $\varepsilon = 80$; the results are given in fig. 1 for τ values of 0.5 to 9. It is immediately apparent from these curves that with increase in the value of τ the potential needed to obtain a stable sol becomes increasingly greater. Moreover, the point at which the curves cut the log $W = 0$ axis gives the "critical" potential for sol stability at various values of τ.

From the curves of data presented in fig. 1, curves of log W against τ for corresponding constant values of ψ can be calculated. These are given in fig. 2 and show the manner in which sol stability can be expected to fall off with increasing τ, if the potential remains constant. Moreover, the stability of sols of spherical particles of radius 100 Å can be obtained directly from these curves for various combinations of ψ and τ.

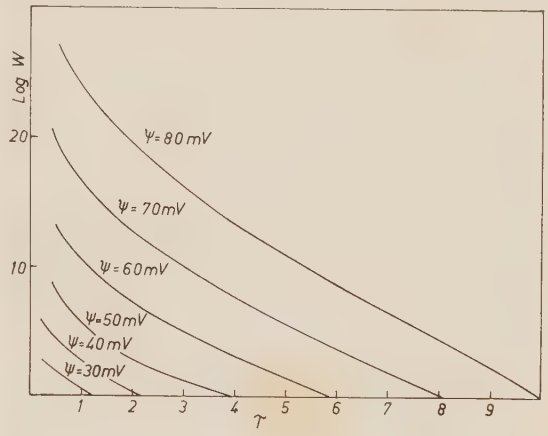


Fig. 2. Log W against τ curves for constant values of ψ

The Relation between ψ and Concentration of Added Electrolyte

In earlier work (1) it was found that the potential ψ, at a concentration c (moles/litre) of a specifically adsorbed material was related to the initial sol potential ψ^* by the equation

$$\psi^* - \psi = \frac{H' c}{(1 + k_2 c)(1 + \tau)} . \qquad [7]$$

The decrease in potential was attributed to specific adsorption of ions in the *Stern* layer, and thus ψ in this equation is the *Stern* potential.

H' is a constant equal to $\frac{v N_1 e 4 \pi a k_2}{\varepsilon}$ where N_1 = the number of adsorption sites per sq. cm., v is the valency of the adsorbing counter ion, e is the fundamental charge on the electron and k_2 is an adsorption (or binding) constant which is equal to

$$\frac{e^{-\Delta \bar{G}/kT}}{55.6} .$$

In the latter expression $\Delta \bar{G}$ is the electrochemical free energy of adsorption, which on separation into the chemical and electrical parts may be written

$$\Delta \bar{G} = \Delta G + v e \psi \qquad [8]$$

where ΔG is the chemical free energy of adsorption.

Thus for k_2 to remain strictly constant ΔG should be considerably greater than $ve\psi$, a condition which appears to be easily fulfilled for a number of strongly adsorbed ions (1); it should also be fulfilled for many less strongly bound ions at small potentials.

The derivation of eq. [7] is also implicitly based on the fact that for small spherical particles the relation between the surface charge density σ in the adsorbing plane and the potential is given by

$$\sigma = \frac{\varepsilon \psi}{4 \pi a}(1 + \tau). \qquad [9]$$

It has been shown by *Müller* (9) that even though this equation is based upon the *Debye-Hückel* approximation it may be used for small spherical particles at low ionic strengths for ψ values greater than 25 mV (see also 8). However, if appreciable quantities of electrolyte are added to the system the ionic strength rapidly increases and hence under these conditions it is necessary to restrict the use of eq. [7] and [9] to small potentials. Clearly, in order to obtain theoretical curves at sufficiently high potentials to be of interest experimentally some compromise is necessary.

The experimental work (see part 5) was carried out with particles of radius 100 Å coated with sodium tetradecyl sulphate and under the conditions used the surface was essentially composed of sulphate groups. In experiments with divalent cations, at the commencement of the experiment τ was approximately unity and coagulation occured at τ values in the region of 5–8; moreover, for the ions investigated the zeta potential had become less than 25 mV before τ had reached 5. It appeared reasonable to assume therefore, that the deviations which would occur due to the use of eq. [9] would not be large. For a very accurate description of the theoretical curves detailed numerical calculations for spherical particles with high potentials would have to be utilised (14). For the present, however, it appeared most worthwhile to use the approximate form in order to establish whether the theory was able to predict, even in an approximate manner, the behaviour of sols under conditions of varying τ and ψ.

In previous work (1) the form of the ψ against log c curve was considered, under conditions such that the concentration of coagulating agent added, c, did not significantly alter the value of τ. In the case of the addition of inorganic electrolytes these conditions can no longer be maintained, and thus for the computation of curves of ψ against log c, for various values of the adsorption constant k_2, the relationship between τ and the concentration of added electrolyte c is required.

Variation of k_2 and Ionic Strength

The *Debye-Hückel* reciprocal length $\varkappa$ is related to the ionic strength of the solution, I, by the equation,

$$\varkappa = \sqrt{\frac{8 \pi e^2 N}{\varepsilon kT \cdot 10^3} \cdot I} = \sqrt{1.061 \times 10^{15} I} \approx \sqrt{10^{15} I}, \qquad [10]$$

where N is the *Avogadro* number; this corresponds to the case of the first order *Debye-Hückel* approximation. The ionic strength is related to the molar concentration of the added coagulating agent c by the relation

$$I = (p + q \cdot c) \cdot 10^{-3} \qquad [11]$$

where $p \times 10^{-3}$ is the ionic strength of the original sol, $q = 1/2\,(n_+ v_+^2 + n_- v_-^2)\,10^3$, and n_+, v_+, n_- and v_- are the numbers and valencies of cations and anions respectively produced by complete dissociation of one molecule of the coagulating agent.

Since, $\tau = \varkappa a$, we find

$$\tau = a \sqrt{(p + q\,c) \cdot 10^{12}}$$

and for $a = 100$ Å

$$\tau = \sqrt{p + q\,c}. \qquad [12]$$

Hence, eq. [7] may be rewritten as,

$$\psi^* - \psi = \frac{H'\,c}{(1 + k_2\,c)\,(1 + \sqrt{p + q\,c})} \qquad [7a]$$

and used to compute curves of ψ against log c.

Calculated curves at various values of k_2 for a sol of particle radius 100 Å, in the presence of a 1:1 electrolyte, taking $\psi^* = 75$ mV, $p = 1$ and $N_1 = 2 \times 10^{13}$ sites

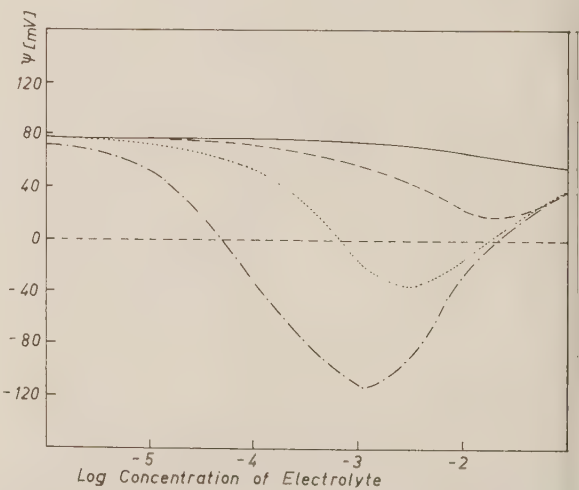


Fig. 3. ψ against log concentration of 1:1 electrolyte for various values of k_2; ——— $k_2 = 10$; – – – $k_2 = 10^2$; ····· $k_2 = 10^3$; –·–·– $k_2 = 10^4$

per sq. cm are given in fig. 3; the curves are based upon the assumption of "continuous" adsorption with consequent reversal of charge. The curves have been given in full to show the general trend but it must be remembered that these may not necessarily be completely accurate at the higher potentials; the most accurate representation will be in the neighbourhood of the zero point of charge. These curves show several important differences from those previously calculated at constant τ (1) but it is clear that the value of k_2 is still the main factor in determining the reversal of charge concentration. One feature of considerable interest is the minimum which appears in the curves as the influence of ionic strength becomes greater than the influence of adsorption.

Consideration of the log W against τ Curves

Thus from the curves given in fig. 3 ψ can be obtained at various values of τ for a definite value of the binding constant k_2. Moreover, from fig. 2 values of log W can be obtained for specific values of ψ and τ and hence curves of log W against τ can be constructed for various values of k_2 and type of electrolyte used. Typical curves, for different electrolytes and k_2 values, are given in fig. 4. In the absence of specific adsorption

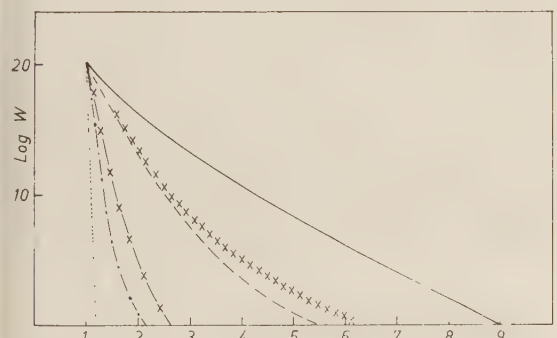


Fig. 4. Log W against τ for different electrolytes and various values of k_2, ——— constant ψ; – – – 1:1 electrolyte, $k_2 = 10$; –·–·– 1:1 electrolyte, $k_2 = 10^2$; ····· 1:1 electrolyte, $k_2 = 10^3$; × × × 2:2 electrolyte, $k_2 = 10$; –×–×– 2:2 electrolyte, $k_2 = 10^2$

the point at which ln W becomes zero, i. e. the sol undergoes rapid coagulation, will be mainly dependent (for constant a) on ψ^* (the initial *Stern* potential). In the presence of specific adsorption however, with increasing values of k_2, the curves are shifted to lower values of τ, for the same ψ^*. It is clear therefore that when specific counter ion binding occurs the sol will coagulate at lower electrolyte concentrations than when coagulation arises simply as a result of compression of the electrical double layer.

Coagulation at Varying τ and ψ

It would appear therefore from these observations that for the type of systems under consideration, i. e. those in which solvation forces do not have a large stabilizing influence, the coagulation mechanisms can be subdivided into three main types. For the moment specific types of coagulation, which occur due to the addition of cross linking agents, etc., will not be considered.

1. Systems in which the main effect is the decrease in repulsive potential energy arising from the decrease of $1/\varkappa$ with increase in ionic strength; in this type counter ion binding can be considered to be essentially absent and therefore the *Stern* potential remains virtually constant (6).

2. Systems in which the main effect is the adsorption of counter ions at virtually constant ionic strength; this brings about a decrease in the *Stern* potential and hence a decrease in the repulsive potential energy (1, 2).

3. Systems in which both mechanisms 1. and 2. play an important role, i. e. both ionic strength and *Stern* potential vary simultaneously. This category is probably the most commonly encountered system in practice.

Since curves have been computed of log W against τ, log W against ψ and ψ against τ it is possible to deduce the stability of the sol under various conditions by the use of a three-dimensional diagram with log W, ψ and τ as the axes, and to represent the different mechanisms of coagulation on this diagram. Such a diagram, for sols of particle radius, 100 Å, $\psi^* = 75$ mV and $p = 1$, is given fig. 5.

If the initial sol has log W, ψ and τ values corresponding to point A, when coagulation occurs by mechanism 1., the coagulation will follow the line AD, rapid coagulation occurring at the point D (i. e. log $W = 0$). In fact the curve AD gives the form of the log W against τ curve. If coagulation occurs by mechanism 2. then the course followed will be the curve AB; in this case the log W against τ curve would be a line perpendicular to the τ axis. In the case of coagulation occurring by mechanism 3. then the course can follow any line between AB and AD,

the actual course being determined by the binding constant k_2 and type of electrolyte employed; a typical example is the curve AC.

Thus according to the conditions used a number of log W against τ curves can be obtained of the type shown in fig. 4. From this theory it would appear advantageous, in order to show up specific effects due to ion binding, to plot stability results for small spherical particles in the form of log W against τ rather than the more conventional form used hitherto of log W against electrolyte concentration. Although the evaluation of τ requires an estimation of the particle radius, provided that the sols are not too polydisperse, this value is not difficult to obtain.

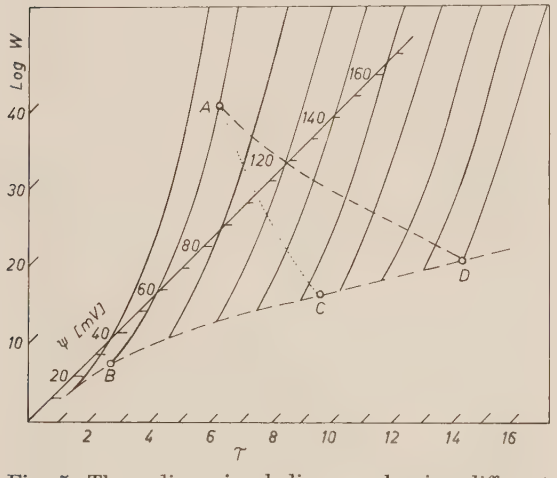


Fig. 5. Three dimensional diagram showing different types of coagulation; curve AD, coagulation due to change in τ at constant ψ; curve AB, coagulation due to change in ψ at constant τ; curve AC, coagulation occurring due to change in both ψ and τ, 1:1 electrolyte, $k_2 = 10$

The Initial Slope of the log W against τ Curves

A useful quantity in coagulation work is often the slope of the log W against electrolyte concentration curves (1, 2, 4, 6). In the present case, however, it appeared that an evaluation of $\frac{d \log W}{d \tau}$ would be more significant, particularly, as the curves shown in fig. 4 appear to have a fairly long linear range.

In this work the case has been considered in which coagulation occurs due to changes of surface potential and ionic strength, hence,

$$W = f(\psi, \tau) .$$

However, the variables ψ and τ are not independent, since both are unique functions of the concentration of the coagulating agent, c, i. e.

$$\psi = f_1(c) \quad \text{and} \quad \tau = f_2(c) .$$

Therefore, there must be a functional relationship between ψ and τ, i. e.

$$\psi = g(\tau) .$$

If τ is taken as an independent variable, the slope of the $\ln W$ against τ curve is given by

$$\frac{d \ln W}{d \tau} = \left(\frac{\partial \ln W}{\partial \tau}\right)_\psi + \left(\frac{\partial \ln W}{\partial \psi}\right)_\tau \left(\frac{d \psi}{\partial \tau}\right) . \quad [13]$$

Evaluation of $(\partial \ln W/\partial \tau)_\psi$

On differentiating eq. [5] with respect to τ, we find

$$\left(\frac{\partial W}{\partial \tau}\right)_\psi = -2 \int_0^\infty \frac{\varepsilon a \psi^2 u}{u+2} \cdot \frac{e^{-\tau u}}{kT} e^{\frac{1}{kT}\left(\frac{\varepsilon a \psi^2}{u+2} e^{-\tau u} - \frac{A}{12 u}\right)} \frac{du}{(u+2)^2} \quad [14]$$

Differentiation under the integral sign is permissible provided that the limits of integration are constant and the integrals given in eq. [5] and [14] remain convergent; this means that we must place the same restrictions on the use of eq. [14] as on the use of eq. [6].

Now, according to the mean value theorem of integration,

$$\int_a^b f(x)\, g(x)\, dx = f(\xi) \int_a^b g(x)\, dx ,$$

where $a < \xi < b$.

Hence, we obtain,

$$\left(\frac{\partial \ln W}{\partial \tau}\right)_\psi = -\frac{\varepsilon\, a\, \psi^2\, u_m}{u_m + 2} \cdot \frac{e^{-\tau u_m}}{kT} \quad [15]$$

where u_m is a value of u which can vary between zero and $+\infty$. However, it has been shown that V has a sharp maximum at a value u_m given earlier (1, 2) and, since the right hand side of eq. [15] simulates $u V + A/12$, it is clear that this quantity can be neglected except in the near vicinity of the u_m previously found; thus this value of u_m can be used in eq. (15).

Evaluation of $(\partial \ln W/\partial \psi)_\tau$

In the same way as in the previous section we find,

$$\left(\frac{\partial \ln W}{\partial \psi}\right)_\tau = \frac{2\, \varepsilon\, a\, \psi}{u_m + 2} \cdot \frac{e^{-\tau u_m}}{kT} . \quad [16]$$

Evaluation of $d\psi/d\tau$

By elimination of c from eq. [7] and [12] we find

$$\psi^* - \psi = \frac{H' (\tau^2 - p)}{(q + k_2 (\tau^2 - p))\, (1 + \tau)} ,$$

and thus

$$\frac{d \psi}{d \tau} = H' \frac{[(\tau^2 - p)\, (q + k_2 (\tau^2 - p)) - 2 \tau q\, (1 + \tau)]}{(1 + \tau)^2\, (q + k_2 (\tau^2 - p))^2} . \quad [17]$$

Evaluation of $d \ln W/d\tau$

From eq. [13] by substitution of eqs. [15], [16] and [17] we obtain,

$$\frac{d \ln W}{d\tau} = -\frac{\varepsilon a \psi^2}{u_m + 2} u_m \frac{e^{-\tau u_m}}{kT} + \frac{2\varepsilon a \psi}{u_m + 2} \frac{e^{-\tau u_m}}{kT} \left[\frac{H'(\tau^2 - p)(q + k_2(\tau^2 - p)) - 2\tau q(1+\tau)}{(1+\tau)^2 (q + k_2(\tau^2 - p))^2} \right] \quad [18]$$

This relation gives the slope of the ln W against τ curve; however, it is complicated and not very convenient for obtaining a general picture of the stability behaviour. Its application is therefore best restricted to particular cases where a direct comparison can be made with experimental results.

For the initial part of the curve $c \to 0$ and $\tau^2 \to p$, whence eq. [18] becomes

$$-\left(\frac{d \ln W}{d\tau}\right)_{c \to 0} = \frac{\varepsilon a \psi^*}{u_m + 2} \cdot \frac{e^{-u_m \sqrt{p}}}{kT} \left[u_m \psi^* + \frac{16 v N_1 e \pi a k_2 \sqrt{p}}{\varepsilon (1 + \sqrt{p}) q} \right] \quad [19]$$

and thus clearly the ln W against τ curve will have a negative initial slope. If ion binding occurs in the *Stern* layer the first term in the bracket will usually be negligible compared with the second term and therefore it is clear that for the same values of ψ^*, p, a and N_1, k_2 will have a big influence on the slope of the curves. For large values of k_2, i. e. strong ion binding, the slope will become very large and tend to infinity. The valency of the counter ion enters into both numerator and denominator (through q), so that its effect is not immediately apparent; however, k_2 will be larger the higher the value of v and it is likely that as $c \to 0$ it is k_2 which will have the biggest influence on the slope. It is evident that the ln W against τ curves will commence at the ln W value of the original sol.

Under conditions in which very weak binding occurs, such that $k_2 \to 0$, then the limiting slope will be given by

$$-\left(\frac{d \ln W}{d\tau}\right)_{\substack{c \to 0 \\ k_2 \to 0}} = \frac{\varepsilon a (\psi^*)^2 u_m e^{-u_m \sqrt{p}}}{kT (u_m + 2)} . \quad [20]$$

For the conditions previously used in this paper, namely, $\psi^* = 75$ mV, $a = 100$ Å, $p = 1$, taking $u_m = 0.07$ (see part 1, (4)) the slope is found to be -3.84. Moreover, in the absence of ion binding for conditions such that $u_m \sqrt{p} \ll 1$, we may write

$$-\left(\frac{d \ln W}{d\tau}\right)_{\substack{c \to 0 \\ k_2 \to 0}} = \frac{\varepsilon a (\psi^*)^2 u_m}{kT (u_m + 2)} .$$

It has been shown earlier that u_m does not vary significantly with τ and thus it can be expected as a first approximation for these conditions that ln W will be a linearly decreasing function of τ. This is equivalent to making the same assumption as *Reerink* and *Overbeek* (6), namely, that for these conditions coagulation occurs at constant *Stern* potential.

From the considerations given in this paper it is clear that the *Schulze-Hardy* rule (15, 16) can give no more than approximate guidance to the variation of coagulation concentration with valency of the added counter ion; the best agreement would be expected in the complete absence of counter ion binding. In general, however, many factors determine the coagulation concentration of a sol, such as, the initial surface potential, ionic strength and sol concentration and whether binding of counter ions occurs or not. Such factors and the nature of the coagulating agent ultimately decide whether coagulation occurs at constant potential, at constant ionic strength or whether both these factors vary simultaneously.

Summary

A theoretical treatment is given for the case of coagulation of sols of small spherical particles under conditions such that ionic strength and surface potential vary simultaneously. Although the treatment involves certain approximations, the results show clearly the trend to be expected in such cases and are in agreement with experimental findings. By means of a three-dimensional plot the course of coagulation can be represented, at constant surface potential with changing ionic strength, at constant ionic strength with changing surface potential, and with varying ionic strength and surface potential. In cases where the ionic strength is varying and ion binding is occurring it appears most useful to plot log stability against a function of ionic strength and particle radius. The initial gradient of this curve is found to be dependent on the binding constant (i. e. electrochemical free energy of adsorption) and the valency of the added counter ion.

Zusammenfassung

Es wird für die Koagulation von Solen aus kleinen kugligen Teilchen unter Bedingungen, daß Ionenstärke und Oberflächenpotential gleichzeitig variieren, die theoretische Behandlung mitgeteilt. Obwohl die Formulierung gewisse Näherungen einschließt, zeigen die Ergebnisse klar den Gang, der in solchen Fällen erwartet werden muß, und sie sind in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden. Mit einer dreidimensionalen Auftragung kann der Verlauf der Koagulation für konstantes Oberflächenpotential und veränderliche Ionenstärke sowie konstante Ionenstärke und veränderliches Oberflächenpotential und für beides variierend dargestellt werden. In Fällen, in denen die Ionenstärke variiert und Ionenbindung eintritt, erscheint es zweckmäßig, den Logarithmus der Stabilität gegen eine Funktion von Ionenstärke und Teilchen-

radius aufzutragen. Der anfängliche Gradient dieser Kurve ist abhängig von der Bindungskonstante (d, h. der elektrochemischen freien Energie der Adsorption) und von der Valenz des zugefügten Gegenions.

References

1) *Ottewill, R. H., M. C. Rastogi* and *A. Watanabe*, Trans. Faraday Soc. **56**, 854 (1960).
2) *Ottewill, R. H.* and *A. Watanabe*, Kolloid-Z., **170**, 38 (1960), part. 1.
3) *Ottewill, R. H.* and *A. Watanabe*, Kolloid-Z., **170**, 132 (1960), part. 2.
4) *Ottewill, R. H.* and *M. C. Rastogi*, Trans. Faraday Soc. **56**, 866 (1960).
5) *Ottewill, R. H.* and *M. C. Rastogi*, Trans. Faraday Soc. **56**, 880 (1960).
6) *Reerink, H.* and *J. Th. G. Overbeek*, Disc. Faraday Soc., **18**, 74 (1954).
7) *Derjaguin, B.* and *L. Landau*, Acta physicochim. **14**, 633 (1941).
8) *Verwey, E. J. W.* and *J. Th. G. Overbeek*, Theory of Stability of Lyophobic Colloids, (Amsterdam 1948).
9) *Müller, H.*, Kolloid-Beih. **26**, 257 (1928).
10) *Hamaker, H. C.*, Physica **4**, 1058 (1937).
11) *Fuchs, N.*, Z. Physik. **89**, 736 (1934).
12) *Smoluchowski, M.*, Z. physikal. Chem. **92**, 129 (1917).
13) *Overbeek, J. Th. G.*, Disc. Faraday Soc. **18**, 206 (1954).
14) *Hoskin, N. E.*, Trans. Faraday Soc. **49**, 1471 (1953).
15) *Schulze, H.*, J. prakt. Chem. **25**, (2), 431 (1882).
16) *Hardy, W. B.*, Proc. Roy. Soc. **66**, 110 (1900).

From the College of Engineering, Cornell University Ithaca, N.Y. (USA) and the Department of Chemistry, University of Utah, Salt Lake City, Utah (USA)

Diffusion of Liquids in Unsaturated Paper

By Arthur L. Ruoff), George H. Stewart, Hyung Kyu Shin and J. Calvin Giddings*

With 6 figures and 2 tables

(Received January 9, 1960)

Introduction

Previous investigators have suggested various capillary models to explain the mechanism of flow in paper.

The work of *Lucas* (1), *Washburn* (2) and *Bosanquet* (3) established the model for paper as a bundle of capillaries into which a liquid would flow by capillary action. The velocity of motion was controlled by the viscosity of the liquid and was described by *Poiseuille*'s equation. The penetrativity of the liquid was defined as γ/η, i. e., surface tension divided by viscosity coefficient, and the movement of the liquid front, located at a horizontal distance z_f from the reservoir was predicted to be parabolic ($z_f^2 = \gamma\, Rt/2\,\eta$). Here R is the effective pore size and t is the time of flow.

It was noted by *Peak* and *McLean* (4), that although the flow was found to be parabolic, the value of the effective radius R required to give the correct flow rate was smaller by about a factor of one hundred than the value of R obtained from the average cross section of the channels. In order to eliminate this discrepancy a model with capillaries of various diameters, in series, was suggested. Using arbitrary pore distribution functions Peak and *McLean* were able to account for the above difference. While such a procedure shows the importance of the variation of pore size in the direction of flow the parameters chosen in the distribution function are not directly justifiable on a physical basis.

While all of these models lead to the experimentally found parabolic relationship, they also suggest complete saturation of the paper up to the moving front, i. e., they do not lead to a concentration gradient. It is, however, an experimental fact that there is a continuous decrease in the concentration of the liquid in the paper from the point of contact with the reservoir to the liquid front.

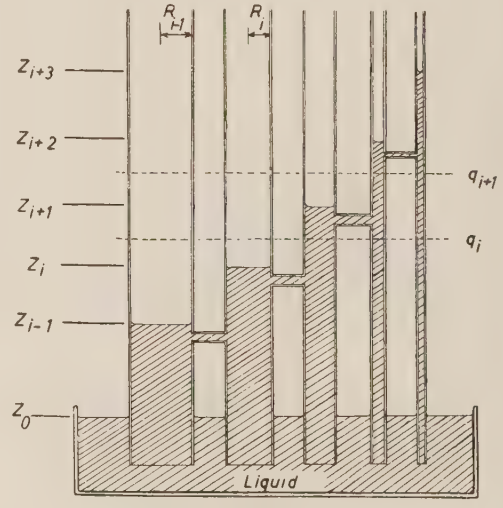


Fig. 1. Interconnected one-dimensional capillary pore model

In order to account for this behavior *Henderson* (5) suggested a model of unconnected capillaries of different sizes in parallel. This model leads to a concentration gradient but was physically unrealistic since in porous media the channels are in general connected. More recently interconnected capillary models have been described by *Childes* and *Collis-George* (6) and by *Fatt* (7). These latter models represent a considerable advance over previous models.

*) Department of Mechanics and Materials, Cornell University, Ithaca, N. Y.

Phenomenologically, flow in unsaturated porous media, in the presence of capillary forces only, can be described by the parabolic diffusion equation, as *Richards* (8) has shown earlier. Numerous experiments on flow in paper in one and two dimensions with various boundary conditions have shown that this equation is accurately obeyed (9, 10). Experimental results are given in fig. 2 for one-dimensional flow. Since the solution of the diffusion equation

$$\frac{\partial}{\partial z}\left[D\frac{\partial w}{\partial z}\right]=\frac{\partial w}{\partial t} \qquad [1]$$

subject to the boundary conditions

$$w(0, t) = w_0 \qquad [2a]$$

$$w(z, 0) = 0 \qquad [2b]$$

can be written (11) in the form

$$w(z, t) = w(z^2/t)\,, \qquad [3]$$

where the concentration w is expressed as grams of liquid per gram of dry paper, it follows that the various concentration profiles of fig. 2 obtained for different times of flow can be reduced to a single curve involving w and the reduced variable $(z^2/)t$. Such a reduced curve is shown in fig. 3.

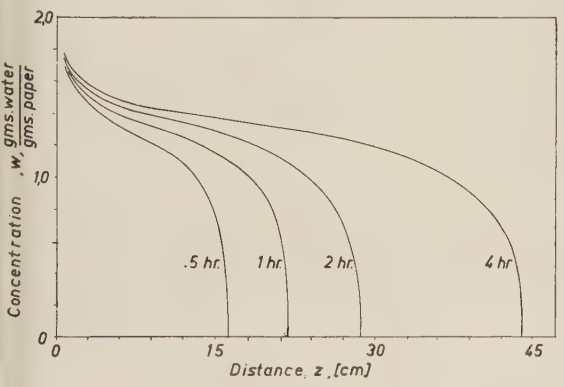


Fig. 2. Concentration versus distance from reservoir for horizontal penetration of water into paper for several different times

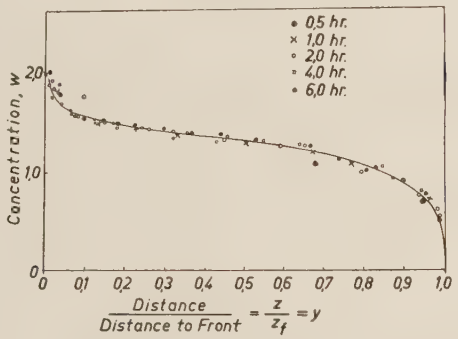


Fig. 3. Concentration versus reduced parameter y where $y = z/z_f$ or $z/\varkappa_f{}^1/_2\, t^1/_2$ with $\varkappa_f$ a constant

In the present paper a non-uniform interconnected pore model is described. A discrete model is first developed and on the basis of this model it is shown that eq. 3 is obtained. Following this a continuous model is presented whereby the flow is described in terms of a concentration dependent diffusion coefficient. Finally, it is shown that in order to obtain quantitative agreement with experiment a realistic model of the pore geometry must be used. A model which is used to show the importance of pore geometry is shown in fig. 5.

Discrete Pore Model

A liquid enters a capillary because this provides an opportunity for a system to lower its free energy. The change in free energy per mole of liquid is for circular capillaries

$$\Delta F_m = \frac{-2\gamma V_m}{R}\,. \qquad [4]$$

Here γ is the effective surface tension, R is the capillary radius and V_m is the volume of liquid per mole. The liquid will naturally strive to condense in the smallest capillary available and the flow process in a system of interconnected capillaries involves the movement of the solvent from large pores into smaller ones as a result of the capillary pressure difference existing between a large and a small capillary. It is assumed that there is no resistance to flow through the capillary interconnections. This is largely justified on the basis of the open structure of a fiber matrix. Since *Poiseuille*'s equation predicts a higher resistance to flow through smaller tubes,

$$\frac{dV}{dt} = \frac{-\Pi R^4}{8\,\eta}\,\frac{dp}{dz}\,, \qquad [5]$$

the bulk of the flow will be through the larger capillaries. The term dV/dt is the volume flux and dp/dz is the pressure gradient in the flow direction.

A system of interconnected capillaries is illustrated in fig. 1 at some time, t, after flow has commenced. The capillary pressure difference between tube 1 and tube 2 is denoted as ΔP_{12}, etc., and the distance to the liquid front of the (i)th capillary is equal to z_i. The flux through a cross section lying between z_i and z_{i+1} is q_i. It is the sum of the flux beyond the next capillary front, q_{i+1}, and the flux due to the additional movement of liquid into the $(i + 1)$th capillary, i. e., $\Pi R_{i+1}^2\, dz_{i+1}/dt$.

$$q_i = q_{i+1} + \Pi R_{i+1}^2\,\frac{dz_{i+1}}{dt}\,. \qquad [6]$$

Expressing the flux q_i, now, in terms of *Poiseuille*'s equation:

$$q_i = \frac{-\Delta P_{i,\,i+1}}{8\,\eta\,(z_{i+1} - z_i)}\sum_{i+1}^{N} R_j{}^4. \qquad [7]$$

This expression sums (over all the filled capillaries) the product of the conductance times the pressure gradient at the (i)th position to give the total flux. Substitution of the appropriate expression from equation 7 for q_i and q_{i+1} in eq. 6 yields

$$R_{i+1}^2 \frac{dz_{i+1}}{dt} = \frac{-\Delta P_{i,\,i+1} \sum_{i+1}^{N} R_j^4}{8\,\eta\,(z_{i+1} - z_i)} + \frac{\Delta P_{i+1,\,i+2} \sum_{i+2}^{N} R_j^4}{8\,\eta\,(z_{i+2} - z_{i+1})} \qquad [8]$$

which may be written as

$$\frac{dz_{i+1}}{dt} = \frac{-c_i}{(z_{i+1} - z_i)} + \frac{b_i}{(z_{i+2} - z_{i+1})} \qquad [8\,b]$$

where c_i and b_i are functions only of the pore distribution and the nature of the liquid.

For a discrete set of N capillaries there are N such differential equations, the first for dz_1/dt being modified in that $z_0 = 0$ and the last for dz_N/dt being simplified since $q_N = 0$ and hence $b_N = 0$. The solution desired is for the case where the boundary condition is $z_i(0) = 0$ and where $z_i > 0$ for $t > 0$.

A set of assumed solutions of the form

$$z_i^2 = \varkappa_i\, t \qquad [9]$$

provides a solution of the set of differential equations. The values of the constants $\varkappa_i$ can be obtained from the N recurrence formulae obtained by substitution of the solutions given in eq. 9 into eq. 8b. While the evaluation of the various $\varkappa_i$'s can, in principle, be carried out by this procedure for a specific pore structure, the work would be extremely tedious. Because of this, another method involving a continuous distribution of pore sizes will be described.

It is to be noted that the $\varkappa_i$'s are drastically different because of the interconnections; the smaller capillaries are associated with the larger $\varkappa_i$'s while the trend is just the opposite if the connections are not present.

Since the concentration of liquid is constant at the cross section where the liquid-gas interface of the (i)th capillary is found, and since this interface moves according to eq. 9, it follows that a point of concentration w_i moves according to eq. 9. This is just the result mentioned earlier and described by eq. 3.

Experimental Methods

General

The experimental results presented were determined using water flowing in Whatman 3 MM chromatographic paper. A small room was thermostated at 30° C and saturated with water vapor by means of circulation evaporators to prevent evaporation from samples during handling. The chambers used for horizontal flow were covered glass aquariums with horizontally placed aluminium screen for supporting the paper. The bottom of the chamber was covered with water and the sides covered with wet paper to insure a saturated atmosphere. All horizontal determinations had an initial one-centimeter vertical rise from the bulk liquid to the horizontal plane. The axis of flow was in the machine direction of the paper.

Concentration Profiles

To determine the concentration gradient of the water in the paper at any time, the paper strips were quickly sectioned into one-to-four centimeter lengths and placed in stoppered weighing bottles. The wet weights were determined on an analytical balance and, after suitable dessication over P_2O_5, the dry weights were ascertained. The concentrations were corrected for absorbed water before plotting. The results are shown in fig. 2.

In view of the change in flow characteristics of paper with exposure to vapor saturated atmospheres, a simple presorption rule was devised. A given series of concentration curves were considered to have the same degree of pretreatment when the sum of the time of absorption in the saturated vapor plus one half the time of flow was a constant for all experiments. This was set with a minimum of one hour pretreatment for all cases.

Determination of the Diffusion Coefficient

The dependence of the diffusion coefficient on concentration can be determined from the concentration profiles shown in fig. 2 since the boundary conditions stated in eq. 2 are satisfied. The method now described is the well known *Boltzmann* method. This is the standard method (11, 12, 13, 14) of determining variable diffusion coefficients from non-steady state data.

If it is assumed that the solution of eq. 1 is of the form

$$w = w(y) \qquad [10]$$

where, by definition

$$y = z/z_f \qquad [11]$$

and that

$$z_f^2 = \varkappa_f t\,, \qquad [12]$$

then it can be readily shown that the partial differential eq. 1 reduces to an ordinary differential equation in

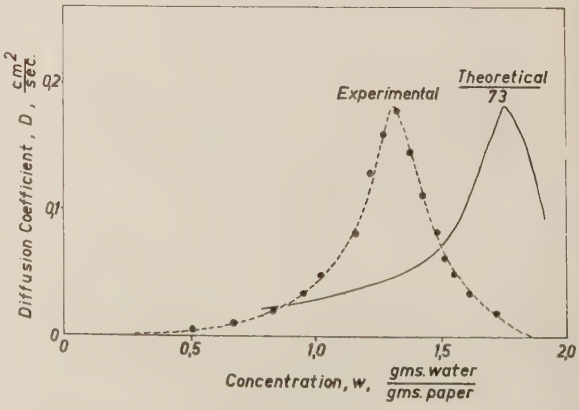


Fig. 4. Experimental and theoretical diffusion coefficients for water

which y is the independent variable; the boundary conditions of eq. 2 likewise become functions of y alone.

Finally it can be shown that $D(w)$ has the form

$$D(w) = -\frac{\varkappa_f}{2} \frac{\int_0^w y\, dw}{dw/dy} . \qquad [13]$$

The value of $D(w)$ is then obtained as a function of the concentration w by direct application of eq. 13 to the reduced concentration profile shown in fig. 3. The experimentally determined value of $D(w)$ is shown in fig. 4.

Pore Size Determination

A method of determining the pore-size distribution, distinct from the dynamics of the flow process, can be obtained from equilibrium height of rise measurements. The height of rise in a circular capillary of radius R_w is given by

$$h = \frac{2\gamma}{R_w \varrho g} . \qquad [14]$$

R_w is defined to be the radius of a tube which is just filled when the macroscopic concentration is w. Pores larger than R_w remain unfilled at the point where the concentration is w (or where the height of rise is h). If an increase in the concentration to $w + dw$ is made then the radius of the pore which is just filled is given by $R_w + dR_w$. Hence the increases in the concentration can be written as

$$dw = n(R_w)\, dR_w \varrho\, \Pi R_w^2 , \qquad [15]$$

where $n(R_w)dR_w$ is defined as the number of centimeters of pores per gram of paper having radii between R_w and $R_w + dR_w$ (the subscript w denotes only that the pores are just filled).

The experimental concentration versus equilibrium height of rise is shown in table 1. Use of eq. 14 leads to values of concentration w versus the radius R_w of the largest pore filled. From these w vs. R_w values and eq. 15 the distribution density of pores $n(R)$ can be obtained. The subscript w on the R can be dropped here since its use was merely a convenience. The calculated values of $n(R)$ are tabulated in table 1.

As can be seen from table 1 the minimum pore size is found to be 1.6×10^{-3} cm. Any quantity of water found above a height of 87 cm. is water adsorbed from the vapor or trapped in capillaries from the vapor. In any case the concentration above 87 cm. has a constant value of 0.22 gms. water/gm. dry paper. It is assumed that this adsorbed water does not contribute to flow. Hence the adsorbed water must be substracted from the total in order to obtain the concentration of mobile water.

Table 1

Data at various heights for equilibrium height of rise of water in paper

h (cm.)	w $\frac{\text{gm. } H_2O}{\text{gm. paper}}$	R (cm.)	$n(R)$
2	2.00	.0726	$.445 \times 10^2$
2.5	1.98	.0580	1.32×10^2
3	1.96	.0484	3.46×10^2
4	1.93	.0385	6.35×10^2
5	1.90	.0290	$.148 \times 10^4$
7.5	1.84	.0194	$.521 \times 10^4$
10	1.80	.0145	1.14×10^4
15	1.74	.0097	3.33×10^4
20	1.70	.0073	10.77×10^4
25	1.67	.0058	27.2×10^4
30	1.62	.0048	65.6×10^4
35	1.57	.0041	1.58×10^6
40	1.50	.0036	2.05×10^6
45	1.43	.0032	3.89×10^6
50	1.35	.0029	9.00×10^6
55	1.25	.0026	$.150 \times 10^8$
60	1.14	.0024	$.239 \times 10^8$
65	1.04	.0022	$.404 \times 10^8$
70	0.93	.0021	$.524 \times 10^8$
75	0.79	.0019	$.897 \times 10^8$
80	0.62	.0018	1.73×10^8
82.5	0.53	.00176	1.87×10^8
85	0.39	.0017	2.56×10^8
87	0.22	.0016	0
90	0.22	.0016	0

Calculation of the Theoretical Diffusion Coefficient for the Interconnected Capillary Model

Just as in the discrete pore model discussed earlier, the flow can be described as the filling of small pores by the process of drawing liquid from the larger pores. In the case of a continuous distribution, the larger pore has a radius that is greater by a differential amount dR.

It is assumed that a fraction of tubes of any radius R are oriented in the direction Θ, Φ and that there is a distribution function for orientation of the form $f(\Theta, \Phi)$ where $f \sin \Theta\, d\Theta\, d\Phi$ represent the fraction of tubes of a given radius within an infinitesimal solid angle. In a more general case, the orientation function f would vary with the particular radius R as well.

The rate at which is transported in the z direction through a capillary tube with orientation Θ, Φ (here Θ measures the inclination of the tube from the z axis or flow direction) when the macroscopic pressure gradient is dp/dz is

$$\frac{dV}{dt} = \frac{-\Pi R^4}{8\eta} \frac{dp}{dz} \cos^2 \Theta . \qquad [16]$$

The total flux in all of the pores in the z direction is found by summing the flow over all the pores that contain liquid. At a particular point where the concentration is w, the largest pore that is filled has a radius R_w. The total flux (in gms. sec^{-1}) through a normal cross-sectional area containing one gram of dry paper per cm. length, and where the concentration is w, is

$$q(w) = \frac{\int_0^{2\Pi} \int_0^{\Pi/2} \int_{R_{\min}}^{R_w} \varrho \frac{dV}{dt} n(R) f(\Theta, \Phi)\, dR \sin\Theta\, d\Theta\, d\Phi}{\int_0^{2\Pi} \int_0^{\Pi/2} f(\Theta, \Phi) \sin\Theta\, d\Theta\, d\Phi} . \quad [17]$$

Substitution of eq. 16 into eq. 17, assuming that all orientations of pores are equally likely, reduces this equation to

$$q(w) = -\int_{R_{\min}}^{R_w} \frac{\varrho \Pi R^4 n(R)}{24\,\eta} \frac{dp}{dz}\, dR . \quad [18]$$

It is to be emphasized here that this is the flux at the point where the concentration is w, where the largest pore filled has a radius R_w and where the macroscopic pressure gradient is $(dp/dz)_w$ or $(dp/dz)_{R_w}$. Hence it is possible to write

$$q(w) = -\frac{dp}{dz} \frac{\varrho \Pi}{24\,\eta} \int_{R_{\min}}^{R_w} R^4 n(R)\, dR . \quad [19]$$

The pressure differential can be written in terms of a free energy differential

$$d(\Delta F_m) = V_m\, dP \quad [20]$$

so that eq. 19 becomes

$$q(w) = \frac{-d(\Delta F_m)}{dz} \frac{\varrho \Pi}{24\, V_m \eta} \int_{R_{\min}}^{R_w} R^4 n(R)\, dR . \quad [21]$$

Another expression for $q(w)$ in terms of the phenomenologically obeyed diffusion law is

$$q(w) = -D(w) \frac{dw}{dz} . \quad [22]$$

By use of eq. 21 and 22 an expression of the form

$$D(w) = \frac{d(\Delta F_m)}{dw} \frac{\varrho \Pi}{24\, V_m \eta} \int_{R_{\min}}^{R_w} R^4 n(R)\, dR \quad [23]$$

is obtained. Since an increase in the concentration dw results in an increase dR_w in the radius of pores just filled, it follows that

$$\frac{d(\Delta F_m)}{dw} = \frac{d(\Delta F_m)}{dR_w} \left(\frac{dR_w}{dw}\right) = \frac{2\gamma V_m}{n(R_w) R_w^4 \varrho \Pi} , \quad [24]$$

the latter result following from eq. 4 and 15.

Finally, the expression for the diffusion coefficient is

$$D(w) = \frac{\gamma}{\eta} \frac{1}{12\, R_w^4 n(R_w)} \int_{R_{\min}}^{R_w} R^4 n(R)\, dR . \quad [25]$$

The above analysis can easily be extended to three dimensional anisotropic diffusion by allowing for anisotropy in the function $f(\Theta, \Phi)$.

From the data of table 1 and the liquid properties γ and η, the value of $D(w)$ shown in fig. 4 is obtained. As is seen from fig. 4 the calculated maximum value of the diffusion coefficient is too large by a factor of 73. This disagreement is a common shortcoming of capillary models and, as is shown in the next section, arises from a neglect of the complicated shape of the channels in actual paper.

Pore Geometry

Paper is a complicated network of fibers. A more practicable model of paper than a random collection of circular capillaries is shown in fig. 5. Such a model still has shortcomings because paper itself is a random network rather than a periodic one; for example, if flow occurs along one of the fiber directions in fig. 5, say the z direction, there

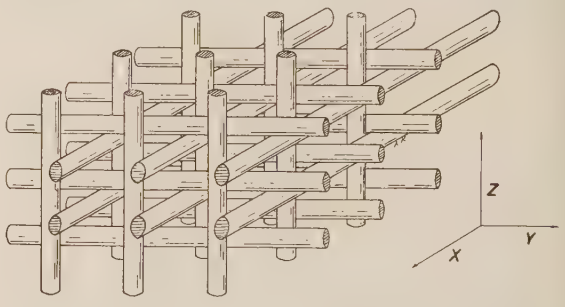


Fig. 5. Periodic three-dimensional stack of fibres as an improved model for paper

are uninterrupted channels going from one end to the other. This model does, however, show the effect of pore geometry on the flow rate quite well.

The fiber diameter of the paper studied was, on the average, 1.0×10^{-3} cm. and the porosity was 0.75. The height of rise of water in the structure of fig. 5 with these dimensions is calculated to be 37 cm. It is found that steady state laminar flow in the direction of one set of the three sets of perpendicular fibers gives a value of volume flux per unit area of 0.14 cm/sec for a pressure drop of 37 cm. of water across a length of

1.00 cm. This value was obtained by studying the flow (complete saturation with a known pressure drop) through a geometrically similar model. This can be compared to the case in which capillary forces provide the pressure drop. The model used contained 300 rods of 1/8″ diameter.

The pressure drop used is the difference in pressure between the water reservoir and the dry paper. In the case under consideration the distance between the point where the paper contacts the water reservoir and the wet-dry interface is 1.00 cm. The motion of liquid into the paper because of the capillary forces follows the parabolic relationship $x^2 = kt$ which may be written in terms of the velocity as $dx/dt = k/2x$. From this relationship the constant k can be calculated; the value obtained is 0.28 cm²/sec.

With the same height of rise and with only circular pores present, a radius of 3.8×10^{-3} cm. is calculated. Assuming that these circular pores have a random orientation it can be readily shown that $x^2 = \frac{1}{3}\frac{R\gamma}{2\eta}t = k_c t$. The factor 1/3 accounts for the pore orientation; if all the pores were oriented in the flow direction this factor would be unity. Calculation of the constant k_c for the circular pore approximation to the model of fig. 5 gives $k_c = 4.5$ cm²/sec. The circular capillary model predicts that the interface moves about 16 times faster than flow actually occurs. While this is considerably less than the factor of 73 found for paper this is to be expected, since as mentioned earlier the model of fig. 5 provides straight continuous channels in the flow direction; the tortuous path found in paper would lead to a greater resistance to flow. Because of the pronounced swelling of paper by water, experiments using *n*-decane were also carried out. The experimental and theoretical diffusion coefficients are shown in fig. 6. The maxima of the two coefficients differ by a factor of 29 in this case which compares more reasonably with the factor of 16 mentioned earlier. Eq. 25 suggests that only the value γ/η is needed for comparison of different liquids. However, variation from this simple relationship by factors up to three were noted by the authors. This means that the actual fiber structure will be altered by interaction with the liquids. The importance of this effect in a case in which it is free from the influence of surface tension is readily seen from a study of the permeability of saturated paper. The flow of different liquids through paper, with the driving force being a fixed height of liquid, was studied. The time for a given volume to flow through the paper should follow the relationship.

$$\frac{n}{\varrho t} = \text{Constant}. \qquad [26]$$

The paper was presoaked in the liquid for one-half hour. The results for such permeability studies on papers are shown in table 2.

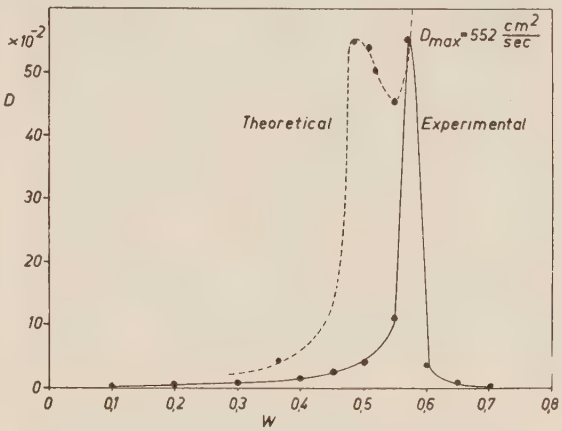


Fig. 6. Experimental and theoretical diffusion coefficient for *n*-decane

The data shown is the average for duplicate experiments. The deviation from the mean in duplicate experiments was always less than three percent. It is seen that the experimental results deviate considerably from eq. 26 indicating that some liquids do alter the fiber matrix.

Table 2

Flow of different liquids through paper under a hydrostatic head ϱh

Compound	$\eta/\varrho t$
water	5.9
bromoform	6.5
n-decane	9.6
carbon tetrachloride	9.7
n-propanol	11.2
acetic anhydride	11.7
n-hexanol	12.7
formic acid	13.1
ethanol	14.0
glycol	14.1
n-heptanol	14.5
n-butanol	17.0

It is also found that the maximum volume of liquid held by the paper varies considerably. The maximum volume of water is nearly twice the volume of *n*-decane in the paper.

Acknowledgement

This investigation was supported by a research grant A-2402 (C1) from the National Institute of Health, Public Health Service.

Summary

The flow of liquids in porous media such as paper can be described by the parabolic diffusion equation div D grad $w = \partial w/\partial t$ when the only driving forces are capillary in nature. This equation can be extended to include other forces, such as gravitational, by writing the diffusion equation in terms of a free energy or potential gradient.

Experimental data are obtained for one-dimensional flow in paper from which the diffusion coefficient $D(w)$ is evaluated. Flow is then described in terms of an interconnected capillary pore model. It is shown that flow through this model obeys the diffusion equation. A theoretical derivation of the diffusion coefficient for flow in paper, based on a pore size determination by a static method, gives the correct form for $D(w)$ but gives values of $D(w)$ considerably larger than found experimentally.

This discrepancy is attributed to the approximation used in treating pore geometry. Comparison of the rate of flow through a more realistic model of paper involving a three-dimensional stack of rods shows the importance of considering pore geometry.

Zusammenfassung

Das Fließen von Flüssigkeiten in porigen Medien wie Papier kann durch eine parabolische Diffusionsgleichung div D grad $w = \partial w/\partial t$ beschrieben werden, wenn die einzige treibende Kraft kapillarer Natur ist. Diese Gleichung läßt sich erweitern, um andere Kräfte wie die Gravitation einzuschließen, wenn man die Diffusionsgleichung in Termen der freien Energie oder der Potentialgradienten schreibt.

Experimentelle Daten werden aus eindimensionalem Fließen in Papier erhalten, von dem der Diffusionskoeffizient $D(w)$ ausgewertet ist. Der Fluß wird dann in Termen des Verbundkapillarenmodells beschrieben. Es wird gezeigt, daß der Fluß durch dieses Modell einer Diffusionsgleichung gehorcht. Eine theoretische Ableitung des Diffusionskoeffizienten für den Fluß in Papier, begründet auf die Bestimmung der Porengröße durch eine statische Methode, gibt korrekt die *Form* von $D(w)$ wieder, ergibt jedoch für $D(w)$ *Werte* beträchtlich größer als die experimentell gefundenen.

Diese Diskrepanz wird der Näherung zugeschrieben, die bei Behandlung der Porengeometrie angewendet wird. Vergleich von Geschwindigkeit und Fluß durch ein der Wirklichkeit mehr entsprechendes Modell des Papiers, das einem dreidimensionalen Ineinanderstecken von Stäbchen entspricht, zeigt die Bedeutung der Betrachtung der Porengeometrie.

References

1) *Lucas, R.*, Kolloid-Z. **23**, 15 (1918).
2) *Washburn, E. W.*, Phys. Rev. **17**, 276 (1921).
3) *Bosanquet, C. H.*, Phil. Mag. Series 6, **45**, 525 (1923).
4) *Peak, R. L.*, Jr. and *D. A. McLean*, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **6**, 85 (1934).
5) *Henderson, J. H.*, Producers Monthly **14**, No. 1, 32 (1949).
6) *Childes, E. C.* and *N. Collis-George*, Roy. Soc. Proc. Series A **201**, 392 (1950).
7) *Fatt, I.*, J. Petroleum Technology **8**, 144 (1956).
8) *Richards, L. A.*, Physics **1**, 318 (1931).
9) *Ruoff, A. L., G. H. Stewart, D. L. Prince* and *J. C. Giddings*, Kolloid-Z. **166**, 144 (1959).
10) *Stewart, G.*, PhD Dissertation, University of Utah, Salt Lake City, Utah, August 1958.
11) *Jost, W.*, Diffusion in Solids, Liquids, Gases, p. 31 (New York 1952).
12) *Crank, J.*, The Mathematics of Diffusion, p. 148 (London 1956).
13) *Barrer, R. M.*, Diffusion in and through Solids, p. 47 (Cambridge 1951).
14) Atom Movements, A Seminar, ASM, Cleveland, **1951**, p. 13.

Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Tübingen

Schleiffestigkeit und spezifische freie Grenzflächenenergie der Alkalihalogenide vom NaCl-Typus

Von W. von Engelhardt und S. Haussühl

Mit 9 Abbildungen in 11 Einzeldarstellungen und 10 Tabellen

(Eingegangen am 4. April 1960)

1. Einleitung

Unter den physikalischen Eigenschaften der Kristalle setzt die Bruch- oder Zerreißfestigkeit sowohl dem Experiment als auch der theoretischen Deutung besonders große Schwierigkeiten entgegen. In früheren Arbeiten (*v. Engelhardt*) wurde gezeigt, daß der Schleifversuch, obwohl er zunächst recht undurchsichtig erscheint, gegenüber anderen Verfahren einige experimentelle Vorteile bietet und auch theoretische Schlüsse zuläßt. Bei einem solchen Versuch wird ein Kristall in einer bestimmten Flüssigkeit mit einem feinkörnigen Schleifmittel wie Korund oder Siliziumkarbid geschliffen. Der reziproke Wert des unter bestimmten Normalbedingungen erzielten Volumverlustes ist das Maß der Schleiffestigkeit. An die Stelle des einzelnen Bruchvorgangs, den man beim Zug- oder Druckversuch am Einkristall messend verfolgt, tritt bei diesem Verfahren eine große Menge von Einzelbrüchen, die von den Schleifmittelkörnern erzeugt werden. Während einzelne Bruchversuche be-

kanntlich nur stark schwankende Ergebnisse liefern, bildet der Schleifversuch sogleich einen Mittelwert über sehr viele Elementarprozesse. Bei sorgfältiger Einhaltung gleichbleibender Versuchsbedingungen erhält man daher bei diesem Verfahren in engen Grenzen reproduzierbare Werte.

Bei den früheren Versuchen, die vornehmlich mit Quarz angestellt wurden, ergab sich, daß die Schleiffestigkeit einer Kristallart in erheblichem Maße von der Schleifflüssigkeit abhängt. Dies führte zur Vermutung, daß diese Wirkung der Schleifflüssigkeit im wesentlichen auf verschiedenen Werten der spezifischen freien Grenzflächenenergie zwischen Kristall und Flüssigkeit beruht. Da aber Zahlenwerte der Grenzflächenenergie nicht zur Verfügung standen, war eine quantitative Prüfung dieser Arbeitshypothese damals nicht möglich.

Um den Zusammenhang zwischen Schleiffestigkeit, spez. freier Grenzflächenenergie und anderen physikalischen Eigenschaften der Kristalle exakter zu untersuchen, haben wir die früher bewährten Verfahren auf die Kristalle der isotypen Gruppe der Alkalihalogenide vom NaCl-Typus angewendet, deren physikalische Eigenschaften besonders gut bekannt sind.

2. Verfahren

Das Schema der Schleifapparatur ist in Abb. 1 dargestellt. Der zu schleifende Kristall K wird als Prisma oder Zylinder mit einer Grundfläche von etwa 1 cm² in einen Halter H eingekittet, der an einer Achse so geführt wird, daß diese sich in vertikaler Richtung möglichst reibungslos bewegen kann. Die Achse trägt an ihrem oberen Ende einen Teller, auf den Gewichte G aufgesetzt werden können, die den Kristall auf die Schleifscheibe S drücken. Um eine Verfälschung dieses Druckes durch Haftreibung in der Führung F des Halters zu vermeiden, wird die Halterachse während des Schleifens durch einen Motor um einen kleinen Winkel hin- und hergeschwenkt. Die Schleifscheibe besteht aus Messing und hat einen Durchmesser von 12,3 cm. Kristallhalter und Scheibe sind so angeordnet, daß der Mittelpunkt des Kristalls vom Mittelpunkt der Scheibe 4 cm entfernt ist. Eine Umdrehung bedeutet daher für den Mittelpunkt des Kristalls einen Weg von ca. 25 cm. Die Schleifscheibe trägt einen abschraubbaren Rand R aus Messing, so daß abgemessene Mengen von Flüssigkeit und Schleifmittel eingefüllt werden können. Die Drehgeschwindigkeit der Scheibe kann durch ein Getriebe geregelt werden. Die Umdrehungen werden in einem Zählwerk gezählt. Ein kleines rotierendes Flügelrad V, das in die auf der Scheibe befindliche Flüssigkeit eintaucht, sorgt rührend für eine gleichmäßige Verteilung des Schleifmittels während des Versuchs.

Es ist empfehlenswert, die Versuchsbedingungen so einzurichten, daß der Abschliff eine lineare Funktion des Schleifweges und der Gesamtbelastung des Kristalles ist, also unabhängig vom Querschnitt der angeschliffenen Fläche. Solche Bedingungen können nur innerhalb bestimmter Grenzen der Schleifgeschwindigkeit, der Belastung und der Schleifmittelmenge realisiert werden. Wir haben den Abschliff von Alkalihalogeniden mit Korundpulver verschiedener Körnung bei verschiedenen Belastungen und Geschwindigkeiten geprüft. Mit einem Korundpulver von 140 μ mittlerem Korndurchmesser („Bikorit 100") fanden wir zwischen 75 und 2000 g Belastung eine gute Proportionalität zwischen Abschliff und Belastung. Für feinere Korundsorten mit Korngrößen von etwa 80 μ („Bikorit 200") und 33 μ („M 35") beginnt der Bereich der Proportionalität erst bei etwa 400 g Belastung. Bei geringerer Belastung findet man hier relativ höhere Abschliffe, als der Proportionalität entspricht. Versuche mit variabler Drehgeschwindigkeit ergaben eine allmähliche Abnahme des Abschliffs pro 100 Umdrehungen beim Übergang von 300 U/min auf 100 U/min um etwa 10%,

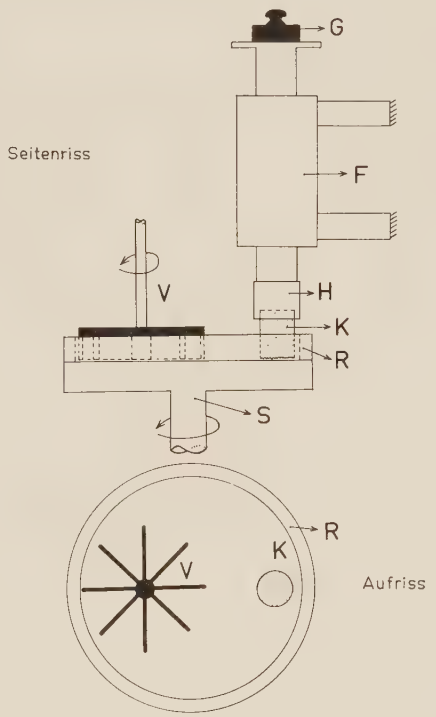


Abb. 1. Schema der Schleifapparatur. G: Gewichte; F: Führung; K: Kristall; V: Rührer; S: Schleifscheibe mit Rand R

beim Übergang von 100 U/min auf 30 U/min um weitere 25%. Bei feinerem Korundpulver ist der Einfluß der Drehgeschwindigkeit etwas stärker. Der unter sonst gleichen Bedingungen erzielte Abschliff nimmt mit der Korngröße des Schleifmittels zu. Mit wachsender Schleifmittelmenge wächst der Abschliff nur wenig; für die Versuche ist eine recht große Menge (10 g) günstig, da dann die wegen der Abstumpfung der Körner während des Versuchs abnehmende Wirksamkeit des Schleifmittels nicht so sehr ins Gewicht fällt.

Die im folgenden beschriebenen Ergebnisse wurden bei einer Drehgeschwindigkeit von 24 U/min mit 10 g „Bikorit 100" und 15 cm³ Schleifflüssigkeit während 50-100 Umdrehungen gewonnen. Die Abschliffe beziehen sich auf diese Normalbedingungen: 100 g Gesamtbelastung, 100 Umdrehungen.

Die Schleiffestigkeit der Alkalihalogenide ist in unpolaren Flüssigkeiten empfindlich von der Luftfeuchtigkeit abhängig. Es war daher notwendig, den

ganzen Schleifapparat in einem geschlossenen Kasten unterzubringen, durch den bei allen Versuchen ein Strom von getrocknetem Stickstoff geleitet wurde. Kristalle, Schleifmittel und Schleifflüssigkeiten wurden durch eine Schleuse eingebracht. Die Vorderseite des Kastens ist mit einer Glasscheibe verschlossen, in die zwei Gummihandschuhe zur Bedienung der Apparatur von außen eingelassen sind.

Wegen der Empfindlichkeit der Schleiffestigkeit gegenüber kleinen Mengen adsorbierbarer Molekülarten müssen Schleifscheibe, Kristall und Kristallhalter bei einem Wechsel der Schleifflüssigkeit auf das sorgfältigste gereinigt und getrocknet werden.

Bei den angegebenen Bedingungen ließen sich die einzelnen Messungen immer innerhalb einer Fehlerbreite von 10% reproduzieren. Die aus jeweils mindestens 6 Versuchen gebildeten Mittelwerte sind mit einem wahrscheinlichen Fehler von weniger als 5% behaftet.

3. Schleiffestigkeit, spez. freie Grenzflächenenergie und plastische Verformbarkeit

Die beim Schleifversuch aufgewendete mechanische Energie (E) wird als Grenzflächenarbeit (E_g) zur Bildung der im abgeschliffenen Kristallpulver vorliegenden Bruchflächen, zu einem anderen Teil (E_p) zur plastischen Verformung des geschliffenen Kristalls und zu einem dritten Teil (E_w) für Reibungsverluste verbraucht, die als Wärme, sowie als Abnutzung und Verformung von Schleifscheibe und Schleifmittel auftreten:

$$E = E_g + E_p + E_w . \qquad [1]$$

Die Grenzflächenarbeit E_g ist durch die Größe der im Schleifprozeß neugebildeten Grenzfläche Kristall–Schleifflüssigkeit (O) und durch die spez. freie Grenzflächenenergie (γ) zwischen Kristall und Flüssigkeit gegeben:

$$E_g = \gamma \cdot O . \qquad [2]$$

Ist V das unter Normalbedingungen abgeschliffene Kristallvolumen in cm³ und N die Anzahl der Einzelteilchen in diesem Volumen, so gilt, wenn α einen Zahlenfaktor bedeutet, der der geometrischen Form und der Kornverteilung der Einzelteilchen Rechnung trägt:

$$O = \alpha N^{1/3} V^{2/3} \qquad [3]$$

$$E_g = \gamma \alpha N^{1/3} V^{2/3} . \qquad [4]$$

Für das abgeschliffene Volumen erhält man:

$$V^{2/3} = \frac{E - E_p - E_w}{\gamma \alpha N^{1/3}} . \qquad [5]$$

Vergleicht man die mit verschiedenen Kristallarten oder in verschiedenen Flüssigkeiten erzielten Abschliffe (V), so kann man, wie diese Gleichung zeigt, aus dem Abschliff auf die Grenzflächenenergie nur dann schließen, wenn einige Bedingungen erfüllt sind: Es müssen erstens die Gesamtenergie E, zweitens der Reibungsverlust E_w und drittens die Verformungsarbeit E_p konstant sein, und es müssen viertens Form und Art der Kornverteilung, die sich in α ausdrücken, sowie die Anzahl (N) der unter Normalbedingungen abgeschliffenen Teilchen unverändert bleiben.

Für die Größe α findet man bei einer beliebigen Kornverteilung folgenden Ausdruck:

$$\alpha = A \cdot \beta ; \quad \beta = \frac{\overline{r^2}}{(\overline{r^3})^{2/3}} .$$

A drückt die für ähnliche Körner gültige Proportionalität von Oberfläche und (Volumen)$^{2/3}$ aus (Oberfläche $= A$ [Volumen]$^{2/3}$). $\overline{r^2}$ und $\overline{r^3}$ sind aus der Kornverteilungsfunktion zu bestimmende Mittelwerte der Quadrate bzw. der Kuben der Lineardimension r der Körner, d. h. β hängt von der Kornverteilung ab. Ähnliche Kornverteilungen, wie sie im folgenden definiert werden, besitzen jedoch gleiches β: Jede in einem Intervall $r_{\mathrm{I}} \leq r \leq r_{\mathrm{II}}$ liegende Kornverteilung läßt sich beliebig genau durch ein Polynom

$$\Phi (r; r_0, \ldots, r_n, r_m) = \sum_{i=0}^{n} r_i^{n+1-i} (r - r_m)^i$$

bei geeigneter Festlegung des Grades n und der Parameter $r_0, \ldots, r_n$ und r_m approximieren. Zwei so dargestellte Verteilungen $\Phi (r; r_0, \ldots, r_n, r_m)$ und $\Phi^* (r; r_0^*, \ldots, r_n^*, r_m^*)$, die in den Intervallen $r_{\mathrm{I}} \leq r \leq r_{\mathrm{II}}$ bzw. $r_{\mathrm{I}}^* \leq r \leq r_{\mathrm{II}}^*$ liegen, sollen ähnlich heißen, wenn

$$\Phi^* (r; r_0^*, \ldots, r_n^*, r_m^*) = a \, \Phi (r; b r_0, \ldots, b r_n, b r_m)$$

und

$$r_{\mathrm{I}}^* = b r_{\mathrm{I}}, \quad r_{\mathrm{II}}^* = b r_{\mathrm{II}}$$

ist.

Hier bedeuten a und b zwei reelle Zahlen. β ist von a und b unabhängig, d. h. ähnliche Kornverteilungen sind bei gleichem A durch gleiches α ausgezeichnet.

Wenn im folgenden für verschiedene Schleifversuche α als konstant angenommen wird, so ist damit vorausgesetzt, daß die Verteilungen der abgeschliffenen Teilchen und die Teilchen selbst untereinander im oben definierten Sinne ähnlich sind. Hierbei ist noch zu bemerken, daß β auch bei extrem verschiedenen Kornverteilungen nur sehr geringen Änderungen unterworfen ist.

Es ist klar, daß die genannten Bedingungen nicht immer erfüllt sein werden, wenn man zwei beliebige Kristallarten miteinander vergleicht. Es ist aber möglich, daß sie im Fall strukturell sehr ähnlicher Kristall-

arten oder noch wahrscheinlicher beim Schleifen derselben Kristallart in verschiedenen Flüssigkeiten erfüllt sind. In solchen Fällen wären nicht nur die insgesamt zugeführte Energie E, sondern auch die Teilbeträge E_p und E_w gleich, und es bestünde das unter Normalbedingungen abgeschliffene Volumen aus der gleichen Anzahl von Teilchen, die ähnliche Kornverteilungen besitzen. Die Teilchen wären um so größer, je kleiner die spez. freie Grenzflächenenergie gegen die Schleifflüssigkeit ist. Dies kann dadurch zustande kommen, daß die geometrische Anordnung der beim Abrollen der Schleifkörner über die Kristalloberfläche erzeugten Risse ähnlich bleibt, während ihre Fläche jeweils der spez. freien Grenzflächenenergie proportional ist (*v. Engelhardt*, 1946). In diesem einfachsten Fall gilt

$$\gamma = \text{const.}\ V^{-2/3}\,. \qquad [6]$$

Aus dem unter Normalbedingungen bestimmten Abschliff erhält man dann direkt ein relatives Maß für die spez. freie Grenzflächenenergie.

4. Die spez. freie Grenzflächenenergie der Alkalihalogenidkristalle

Die Oberflächenspannung der Alkalihalogenidschmelzen hat *Jaeger* für Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes gemessen. Aus diesen Messungen läßt sich die Oberflächenspannung am Schmelzpunkt extrapolieren und ihre Temperaturabhängigkeit für den flüssigen Zustand berechnen.

Für die festen Salze liegt eine einzige zuverlässige Messung am NaCl vor: *von Zeggeren* und *Benson* (1957 b) fanden aus der Abhängigkeit der Löslichkeit von der Korngröße für die spez. freie Grenzflächenenergie der (100)-Fläche von NaCl gegenüber der gesättigten alkoholischen Lösung bei 25° C den Wert

$$\gamma_{25} = 171 \pm 12\ \text{erg cm}^{-2}\,.$$

Aus den Messungen von *Jaeger* ergibt sich für den Schmelzpunkt von NaCl (801° C) eine Oberflächenspannung von $\gamma_s = 114\ \text{erg cm}^{-2}$ und für die Temperaturabhängigkeit

$$d\gamma/dT = -0{,}072\ \text{erg cm}^{-2}\ \text{grad}^{-1}.$$

Mit diesem Temperaturkoeffizienten berechnet man für 25° C einen Wert von $\gamma_{25} = 170\ \text{erg cm}^{-2}$, eine Zahl also, die mit der nach der Löslichkeit gefundenen gut übereinstimmt. Es ist allerdings zu bedenken, daß der berechnete Wert die Grenzflächenenergie gegen Luft, der experimentelle aber die gegen die alkoholische Lösung bedeutet. Letztere sollte also deutlich niedriger sein. Dennoch kann man aus dieser Übereinstimmung schließen, daß die Temperaturkoeffizienten der freien Grenzflächenenergie für Schmelze und Kristall von ähnlicher Größe sein müssen, und daß beim Schmelzen keine sprunghafte Verringerung der Grenzflächenenergie von erheblichem Betrag eintritt.

Nach einem einfachen Modell haben zuerst *Born* und *Göppert-Mayer* die spez. freie Grenzflächenenergie von Kristallflächen der Salze vom NaCl-Typus berechnet. Verschiedene Autoren haben diese ersten Rechnungen durch Verfeinerungen der Theorie und der mathematischen Methode verbessert. Neuere Zahlen für die (100)- und (110)-Flächen der Alkalihalogenide für 0° K haben *Shuttleworth* (Na- und K-Salze) sowie *van Zeggeren* und *Benson* (1957a: alle Salze) angegeben. Es wurden dabei zwischen den Ionen außer Coulombkräften auch *van der Waals*sche Anziehungskräfte, deren Potential proportional r^{-6} und r^{-8} verläuft, sowie exponentiell mit dem Abstand abnehmende Abstoßungskräfte angenommen (r = Ionenabstand).

Die Gitterenergie der Ionenkristalle ist die zur Zerlegung des Gitters in einzelne entgegengesetzt geladene Ionen aufzuwendende Arbeit. Sie ist im wesentlichen durch das *Coulomb*-Potential gegeben, die abstoßenden Kräfte liefern einen (negativen) Beitrag von nur etwa 10% der *Coulomb*-Energie. Die auf kürzeste Abstände wirkenden *van der Waals*-Kräfte können zur Berechnung der Gitterenergie überhaupt vernachlässigt werden (*Born* und *Huang*). Im Gegensatz dazu ist die freie Grenzflächenenergie die Arbeit zur Zerlegung des Kristalls in zwei elektrisch neutrale Teile. Daher ist der (positive) elektrostatische Anteil nur wenig größer als der (negative) Anteil der Abstoßungsenergie, so daß die *van der Waals*-Kräfte fast die Hälfte der gesamten Grenzflächenenergie bestreiten (Zahlenwerte bei *Shuttleworth, van Zeggeren* und *Benson* 1957a). Für die Berechnung kommt es daher, im Unterschied zu der einfacheren Berechnung der Gitterenergien, wesentlich auf eine Kenntnis der *van der Waals*-Potentiale an. Die Berechnungen von *Shuttleworth* sowie von *van Zeggeren* und *Benson* (1957a) beruhen auf einer Abschätzung dieser Potentiale durch *Maier* aus optischen Daten. Eine Unsicherheit in der Berechnung der Grenzflächenenergien rührt daher, daß die oberflächennahen Partien des Kristallgitters unter dem Einfluß der Oberflächenkräfte deformiert sein müssen. Eine solche Deformation erniedrigt die für das starre Gitter berechnete Grenzflächenenergie (*Lennard-Jones* und *Dent*; *Dent*; *Verwey*). Nach einer Abschätzung von *Verwey* sollte die Grenzflächenenergie für (100) von NaBr durch diesen Effekt um 32 erg cm^{-2}, d. h. von 177 erg cm^{-2} auf 145 erg cm^{-2} herabgesetzt werden.

Da genaue Zahlen für alle Alkalihalogenide noch nicht angegeben werden können, wird man wohl zunächst annehmen, daß die für die starren Gitter berechneten Zahlen je um denselben relativen Betrag zu erniedrigen sind. Die im folgenden benutzten Zahlen von *Shuttleworth* und *van Zeggeren* und

Benson (1957a) beziehen sich auf das undeformierte Gitter bei 0° K.

In der Abb. 2 sind die experimentell gefundenen Werte der Oberflächenspannung der Schmelzen und die von *van Zeggeren* und *Benson* (1957a) für den absoluten Nullpunkt berechneten spez. freien Grenzflächenenergien für die (100)-Fläche zusammengestellt.

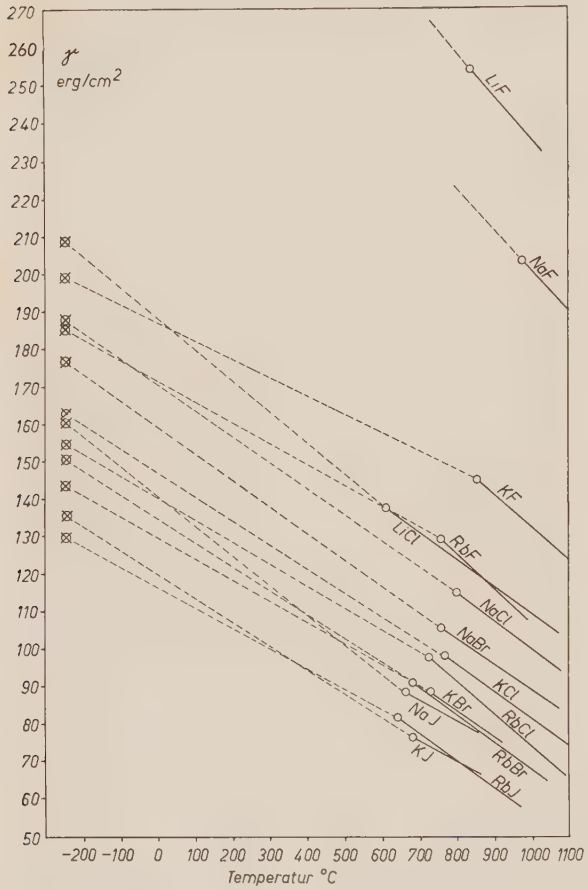


Abb. 2. Spez. freie Grenzflächenenergie der Alkalihalogenide mit NaCl-Struktur in Abhängigkeit von der Temperatur [im festen Zustand für die Fläche (100)]. Ausgezogen sind die an der Schmelze von *Jaeger* gemessenen Kurven. – ⊙ Schmelpunkt, ⊗ Für den abs. Nullpunkt von *van Zeggeren* und *Benson* berechnet

Theoretische und experimentelle Werte liegen annähernd auf Geraden, deren Steigung im Existenzgebiet der festen Phase derjenigen im Bereich der Schmelze sehr ähnlich ist. Lediglich die für LiF und NaF berechneten Zahlen passen nicht in dieses Bild: Die berechneten Grenzflächenenergien (LiF: 169; NaF: 209) sind niedriger oder ebenso groß wie die am Schmelzpunkt gemessenen (LiF: 254; NaF: 203). Auf den merkwürdig niedrigen Wert, den die Rechnung für LiF ergibt, machen *van Zeggeren* und *Benson* (1957a) auch schon selbst aufmerksam. Die Rechnung ist hier wahrscheinlich infolge falscher Annahmen über die Potentiale und Gitterkonstanten fehlerhaft.

So findet sich die oben schon geäußerte Vermutung für fast alle Alkalihalogenide bestätigt, daß die Temperaturkoeffizienten der Grenzflächenenergie für den festen und flüssigen Zustand sehr ähnlich sind, und daß beim Übergang vom flüssigen zum festen Zustand keine wesentliche unstetige Erhöhung der Grenzflächenenergie erfolgt. Es ist freilich zu bedenken, daß die in den Rechnungen nicht vorkommende Deformation der oberflächennahen Gitterbereiche eine Absenkung aller Grenzflächenenergien der festen Salze bewirken müßte. Durch einen solchen Einfluß könnte der Verlauf der konstruierten Kurven modifiziert werden.

Der einheitliche Verlauf der spez. freien Grenzflächenenergie im ganzen Temperaturbereich offenbart die grundsätzlich ähnliche Natur der Spaltflächen der Alkalihalogenidkristalle und der Oberfläche ihrer Schmelzen. Spaltflächen und Flüssigkeitsoberflächen sind Flächen minimaler spez. freier Grenzflächenenergie. Der stetige und lineare Kurvenverlauf zeigt, daß die Anordnung der Atome, die ein solches Minimum verbürgt, an der Oberfläche der Schmelze im wesentlichen dieselbe ist wie in der (100)-Fläche des Kristalls.

Gemäß den Kurven der Abb. 2 ergeben sich zwei Möglichkeiten für die Abschätzung der spez. freien Grenzflächenenergie γ_{20} der festen Salze bei 20° C, der Temperatur der Schleifversuche. Man kann erstens, ausgehend von der Oberflächenspannung am Schmelzpunkt γ_s, mit dem an der Schmelze gemessenen Temperaturkoeffizienten $(d\gamma/dT)_s$ eine spez. freie Grenzflächenenergie γ^s_{20} extrapolieren. Man kann zweitens aus den für den absoluten Nullpunkt berechneten Werten γ_0 und den am Schmelzpunkt gemessenen γ_s unter Voraussetzung eines linearen und stetigen Verlaufs einen Temperaturkoeffizienten für den festen Zustand $(d\gamma/dT)_f$ berechnen, mit dessen Hilfe ein zweiter Wert γ^0_{20} interpoliert wird. Daten und Ergebnisse einer solchen Rechnung sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Für LiF und NaF führt die zweite Rechnung zu unsinnigen Ergebnissen, da die berechneten γ_0-Werte offenbar zu niedrig sind. Für die übrigen Salze sind γ^s_{20} und γ^0_{20} nicht allzu verschieden. Da keine Anhaltspunkte dafür vorliegen, welcher Wert eher zutrifft, wurde aus beiden Zahlen das arithmetische Mittel $\bar{\gamma}_{20}$ gebildet. $\bar{\gamma}_{20}$ ist der

Tabelle 1

Zur Abschätzung der spez. freien Grenzflächenenergie [erg cm^{-2}] der (100)-Fläche von Alkalihalogeniden bei 20° C

	γ_s	SP ° K	$(d\gamma/dT)_s$	γ_0	$(d\gamma/dT)_f$	γ^s_{20}	γ^0_{20}	$\bar{\gamma}_{20}$
LiF	254,5	1117	0,122	169	...	354	...	...
LiCl	137,5	887	0,072	209	0,080	180	185	182
NaF	203,0	1253	0,108	209	...	306	...	...
NaCl	114,0	1074	0,072	188	0,069	170	168	169
NaBr	105,5	1033	0,069	177	0,069	156	157	156
NaJ	88,0	936	0,051	161	0,078	121	138	129
KF	145,0	1129	0,086	195	0,044	217	182	199
KCl	98,0	1041	0,072	163	0,062	152	145	148
KBr	88,5	1001	0,069	151	0,062	137	133	135
KJ	76,5	955	0,054	136	0,062	112	118	115
RbF	129,0	1033	0,093	186	0,055	198	170	184
RbCl	97,7	999	0,087	155	0,057	159	138	148
RbBr	91,0	956	0,071	144	0,055	138	127	132
RbJ	81,7	915	0,073	130	0,053	127	114	120

spez. freie Grenzflächenenergie:
γ_s : beim Schmelzpunkt, experimentell nach *Jaeger*.
γ_0 : bei 0° K, berechnet nach *van Zeggeren* und *Benson*.
$\bar{\gamma}_{20}$: Mittelwert bei 20° C.
SP: Schmelzpunkt in ° K.

nach den vorliegenden experimentellen und theoretischen Daten wahrscheinlichste Wert für die spez. freie Grenzflächenenergie der (100)-Fläche der Alkalihalogenide bei 20° C.

5. Spez. freie Grenzflächenenergie und Schleiffestigkeit der Alkalihalogenide in unpolaren Flüssigkeiten

Die an den Alkalihalogeniden mit NaCl-Struktur in reinstem *m*-Xylol unter Normalbedingungen gemessenen Abschliffe sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Die Kristalle wurden auf einer Würfelfläche geschliffen. Aus den gewogenen Gewichtsverlusten ergaben sich mit den Dichten nach *Haussühl* (*Spangenberg*) die abgeschliffenen Volumina (V). Mit anderen reinsten unpolaren Flüssigkeiten (Benzol, Cyclohexan) fanden wir innerhalb der Fehlergrenze identische Werte, so daß die an Xylol gewonnenen als repräsentativ für die Schleiffestigkeit in unpolaren Flüssigkeiten angesehen werden können. Das Arbeiten mit Xylol ist bequem, da es verhältnismäßig langsam verdampft und weniger leicht als z. B. Benzol Luftfeuchtigkeit aufnimmt.

Wir benutzten reinste, aus der Schmelze nach dem Verfahren von *Nacken-Kyropoulos* gezogene Einkristalle. Zur Prüfung der Frage, ob gröbere Kristallbaufehler von Einfluß auf die Schleiffestigkeit sind, wurden neben den synthetischen Kristallen auch natürliche Steinsalzkristalle mit relativ grober Mosaikbildung untersucht. Innerhalb der Meßgenauigkeit stellten sich keine Unterschiede heraus. Dagegen fanden wir an Kristallen, die einer intensiven Röntgenstrahlung ausgesetzt waren (Mo-Strahlung, 45 kV, 25 mA, Abstand Fokus-Kristallfläche 7 cm, 4 h) eine merkliche Abnahme der Schleiffestigkeit: Bei LiF, NaF und NaCl bis zu 10%, bei KCl, KBr, RbCl und RbJ bis zu 20%.

Tabelle 2

Abschliffe (V in 10^{-3} cm^3) und Schleiffestigkeiten (V^{-1}) der (100)-Flächen der Alkalihalogenide unter Normalbedingungen in Xylol (mittlerer Fehler 5%)
Obere Zahl: V. Untere Zahl: V^{-1}

	Li	Na	K	Rb
F	4,20	5,78	7,52	7,54
	0,238	0,173	0,133	0,132
Cl	11,5	13,4	11,3	9,68
	0,087	0,075	0,088	0,103
Br	11,3	14,9	12,1	9,94
	0,089	0,067	0,083	0,100
J		17,1	12,7	12,0
		0,058	0,079	0,083

Von allen untersuchten Flüssigkeiten ergeben die unpolaren Kohlenwasserstoffe mit den Alkalihalogeniden die geringsten Abschliffe. Die Wechselwirkung zwischen Flüssigkeitsmolekülen und Kristallgitter ist hier also besonders gering. Die Grenzflächenenergie zwischen den Kristallen und diesen Flüssigkeiten nimmt daher hohe Werte an; sie wird wohl von der Grenzflächenenergie gegen Luft nicht wesentlich verschieden sein.

Zur Prüfung der Gl. [6] sind die aus dem Abschliff V berechneten Zahlen $V^{-2/3}$ mit der spez. freien Grenzflächenenergie in Beziehung zu setzen. Dies ist in Tabelle 3 und in Abb. 3 geschehen. Wenn die Gl. [6] gilt, muß $\gamma \cdot V^{2/3}$ konstant sein, d. h. γ muß

Tabelle 3

Zur Prüfung des Zusammenhanges zwischen spez. freier Grenzflächenenergie ($\bar{\gamma}$) und Schleiffestigkeit (V^{-1}, gemessen in Xylol) für die (100)-Fläche der Alkalihalogenide

	V^{-1} 10^3 cm^{-3}	$V^{-2/3}$ 10^2cm^{-2}	$\bar{\gamma}_{20}$ erg cm^{-2} (Tab. 1)	$\bar{\gamma}_{20} \cdot V^{2/3}$	γ_{20} aus $V^{-2/3}$ berechnet
LiF	0,238	0,385	354	0,92	358
LiCl	0,087	0,196	182	0,93	188
NaF	0,173	0,311	306	0,98	289
NaCl	0,075	0,177	169	0,96	165
NaBr	0,067	0,165	156	0.95	154
NaJ	0,058	0,151	129	0,85	140
				Mittel: 0,93	
KF	0,133	0,260	199	0,75	177
KCl	0,088	0,199	148	0,74	135
KBr	0,083	0,190	135	0,71	129
KJ	0,079	0,184	115	0,63	125
RbF	0,133	0,260	184	0,71	177
RbCl	0,103	0,220	148	0,67	150
RbBr	0,101	0,217	132	0,61	148
RbJ	0,083	0,191	120	0,63	130
				Mittel: 0,68	

gegen $V^{-2/3}$ aufgetragen eine Gerade ergeben. Die Streuung der Punkte in Abb. 3 ist bei der Unsicherheit in der Berechnung von $\bar{\gamma}_{20}$ nicht verwunderlich. Es ist aber deutlich zu erkennen, daß einerseits die Li- und Na-Salze, andrerseits die K- und Rb-Salze um je eine Gerade angeordnet sind, deren Steigungsmaß sich aus den mittleren Werten für $\bar{\gamma}_{20} \cdot V^{2/3}$ ergibt, wie sie in Tab. 3 verzeichnet sind. Es gelten näherungsweise folgende Gleichungen:

$$\text{Li-, Na-Salze: } \gamma_{20} = 0{,}93 \cdot V^{-2/3} \text{ erg cm}^{-2};$$

$$\text{K-, Rb-Salze: } \gamma_{20} = 0{,}68 \cdot V^{-2/3} \text{ erg cm}^{-2}. \quad [7]$$

Die Tabelle enthält die nach diesen Formeln aus den Abschliffen berechneten spez. freien Grenzflächenenergien. Die Übereinstimmung mit $\bar{\gamma}_{20}$ ist in den meisten Fällen erstaunlich gut, besonders für die Li- und Na-Salze. Größere Abweichungen kommen beim NaF und KF vor. Somit kann man aus der Schleiffestigkeit in unpolaren Flüssigkeiten auf die Grenzflächenenergie gegen Luft schließen. Daraus ist zu folgern, daß das Verhältnis der Grenzflächenenergien gegen Luft und gegen unpolare Flüssigkeiten für alle Kristalle etwa gleich ist.

Es zeigt sich also, daß für die Li- und Na-Salze einerseits, für die K- und Rb-Salze andrerseits die oben besprochenen Bedingungen für die Gültigkeit der Gl. [6] recht gut zutreffen. Für diese Gruppen sind tatsächlich die Gesamtenergie und deren Aufteilung in die Beträge E_g, E_p und E_w sowie Anzahl und Form der unter Normalbedingungen abgeschliffenen Teilchen nahezu konstant. Innerhalb jeder Gruppe kann man mit guter Genauigkeit von der Schleiffestigkeit auf die Grenzflächenenergie schließen.

Dies ist jedoch nicht der Fall, wenn man von der einen Gruppe zur anderen übergeht. Die Schleiffestigkeit der K- und Rb-Salze ist bei gleicher spez. freier Grenzflächenenergie höher als die der Li- und Na-Salze, was man z. B. deutlich beim Vergleich von LiCl mit RbF oder von NaJ mit KBr erkennt. Da die Gesamtenergie sich beim Übergang von der einen zur anderen Gruppe ebenso wenig ändern dürfte wie der Betrag E_w, wird der Unterschied gemäß Gl. [5] durch den für plastische Verformung verbrauchten Energiebetrag bedingt sein: Bei den

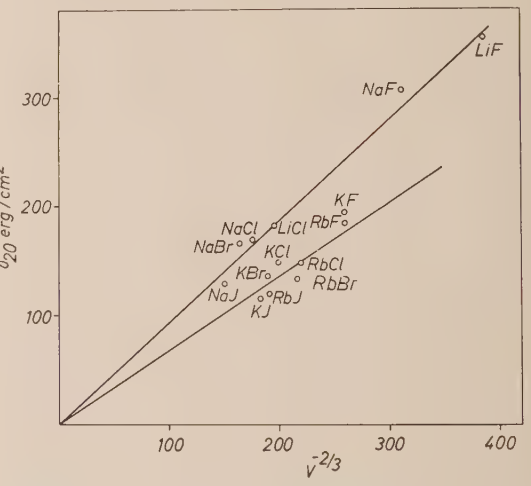


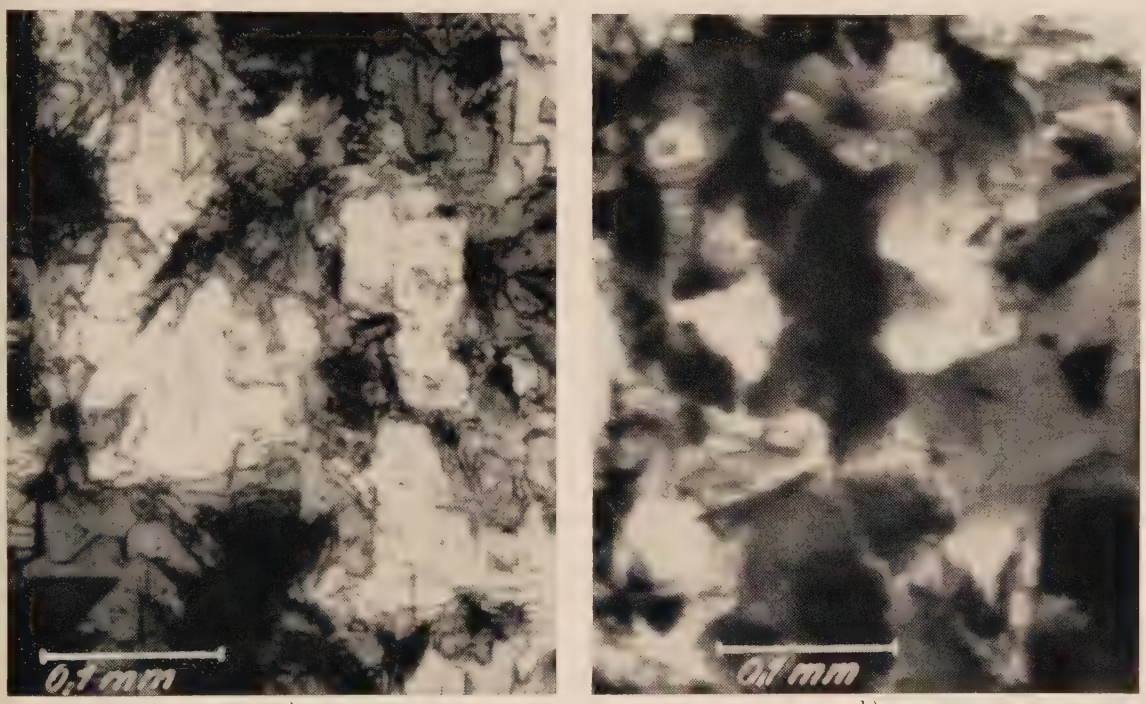
Abb. 3. Spez. freie Grenzflächenenergie der Würfelfläche von Alkalihalogenidkristallen ($\bar{\gamma}_{20}$) und Schleiffestigkeit (V^{-1}) in Xylol. Gemäß Gl. [6] ist $V^{-2/3}$ gegen $\bar{\gamma}_{20}$ aufgetragen

bekanntlich plastisch leichter verformbaren K- und Rb-Salzen ist E_p größer als bei den Li- und Na-Halogeniden. Wenn ein größerer Teil der Gesamtenergie für plastische Verformung verbraucht wird, ist bei gleicher Grenzflächenenergie das abgeschliffene Volumen kleiner. Die Streuung der Punkte in Abb. 3, insbesondere im Bereich der K- und Rb-Salze, wird wohl z. T. durch Unterschiede der plastischen Verformbarkeit verursacht sein.

Die Plastizität bewirkt außer dem Energieverbrauch E_p auch einen anderen Verlauf des einzelnen Bruchvorganges. Die plastische Verformung während der Beanspruchung durch das Schleifkorn verhindert die Entstehung der erforderlichen Bruchspannungen, solange keine Verfestigung ein-

getreten ist. Im Falle einer schnellen Erholung, die durch die Beweglichkeit der Gitterbausteine gegeben ist, hat der Probekörper bis zur nächsten Beanspruchung seine Plastizität weitgehend zurückgewonnen, so daß die Bruchspannung überhaupt nur selten erreicht wird, wie es z. B. bei den duktilen Metallen der Fall ist. Geht die Erholung langsamer vor sich, so finden die Schleifkörner beim Fortschreiten des Schleifprozesses immer wieder Gebiete am Probekörper, die zur Erzeugung der Bruchspannung genügend verfestigt sind. Nach dem Abschliff solcher verfestigter Gebiete wird aber die Oberfläche zunächst wieder eine höhere Plastizität aufweisen. D. h. es bedarf in diesem Falle einer mehrfachen Beanspruchung der Oberfläche, bis es zu einem Bruch kommt. Da die Erholungsprozesse bei höherer Temperatur wesentlich schneller verlaufen, sollte man bei höheren Temperaturen eine höhere Schleiffestigkeit erwarten. Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit des Abschliffes bei NaCl in Xylol bestätigten dies. Bei der Deutung dieses experimentellen Befundes ist allerdings zu berücksichtigen, daß auch die Grenzflächenspannung des Kristalls gegen die Schleifflüssigkeit temperaturabhängig ist.

Daß K- und Rb-Salze stärker plastisch verformt werden als die spröderen Li- und Na-Salze, kann man deutlich an der Beschaffenheit der geschliffenen Kristallflächen erkennen. Abb. 4 zeigt solche Oberflächenbilder von LiF und KCl, die auf folgende Weise hergestellt wurden: Der frisch angeschliffene Kristall wird auf einem Objektträger fest in warmes Pech gedrückt. Der so erzeugte Pechabdruck konserviert die Struktur der Oberfläche und kann im Durchlichtmikroskop betrachtet werden. Wo das Pech dunkel erscheint, waren die Vertiefungen der originalen Oberfläche, hell sind die Erhöhungen. Der Pechabdruck des LiF-Kristall zeigt durch einheitliche Grautönung gekennzeichnete, scharf begrenzte, glatte Spaltflächenplateaus und Spaltrisse nach (100), schwächer auch solche nach (110). Der Pechabdruck des KCl-Kristalls hat dagegen ein wolkiges Aussehen ohne scharfe Konturen, da die Oberfläche aus unregelmäßig muscheligen Bruchflächen gebildet ist; man erkennt bei schwacher Vergrößerung nur wenige glatte Spaltflächen und Spaltrisse. Dies rührt daher, daß die plastisch stark verformten Oberflächenbereiche des KCl-Kristalls nicht mehr auf größere Strecken durchlaufende Spaltflächen zu bilden vermögen.



a) b)

Abb. 4. Pechabdrücke der in Xylol angeschliffenen (100)-Flächen von a) LiF und b) KCl

Geht man von den K- und Rb-Salzen zu den noch leichter plastisch verformbaren Silberhalogeniden vom NaCl-Typus über, so

findet man einen weiteren Anstieg der Schleiffestigkeit. So ergab AgCl auf (100) unter Normalbedingungen in Xylol einen Abschliff von nur

$$2{,}41 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{cm^3}\ (V^{-1} = 0{,}415 \cdot 10^{3}\ \mathrm{cm^{-3}})$$

Diese Zahl ist mit dem Abschliff von NaCl ($V = 13{,}4 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{cm^3}$) zu vergleichen, das etwa die gleiche Gitterkonstante wie AgCl hat.

6. Schleiffestigkeit in Beziehung zu anderen Gittereigenschaften

Den ersten Versuch, die Festigkeitseigenschaften von Kristallen in Beziehung zu ihrem Gitterbau zu bringen, hat – nach ähnlichen Untersuchungen von *Reis* und *Zimmermann* sowie *Friedrich – V. M. Goldschmidt* unternommen. Dabei wurde die sogenannte „Ritzhärte" betrachtet, die in mehr qualitativer Weise durch den Widerstand gemessen wird, den der Kristall dem Eindringen einer scharfen Spitze eines anderen Materials entgegensetzt. Man erhält eine Reihenfolge der Kristalle nach ihrer Ritzhärte, indem man feststellt, welcher Kristall einen anderen zu ritzen vermag. In der Mineralogie ist es seit langem üblich, als Fixpunkte einer solchen Reihenfolge die bekannte Skala von *Mohs* zu benutzen, die zehn Mineralien enthält, deren Härten willkürlich mit den Nummern 1–10 versehen worden sind. Durch Vergleich je zweier Nachbarstoffe erhielt *Goldschmidt* für die Ritzhärte der Alkalihalogenide das folgende Schema:

LiF	> NaF	> KF	
∨	∨	∨	
LiCl	> NaCl	> KCl	> RbCl
∨	∨	∨	
LiBr	> NaBr	> KBr	
	∨	∨	
---	NaJ	> KJ	

Danach nimmt die Ritzhärte regelmäßig ab, wenn man in den Reihen der Alkalihalogenide kleinere Kationen durch größere, oder kleinere Anionen durch größere ersetzt. Dieses Verhalten legt einen Zusammenhang zwischen Ritzhärte und Gitterkonstante bei isotypen Kristallen nahe. *Goldschmidt* fand auch in einer nach der Gitterkonstante geordneten Reihe im großen und ganzen eine Abnahme der Härte mit zunehmender Gitterkonstante. Gewisse Unregelmäßigkeiten veranlassen ihn aber festzustellen, „daß der Abstand nicht allein maßgeblich ist, sondern daß auch individuelle Eigenschaften der beteiligten Partikelarten, wahrscheinlich Polarisationseigenschaften, in manchen Fällen mit in Betracht kommen können." Abgesehen von solchen Abweichungen findet *Goldschmidt* jedoch die Ritzhärte einheitlicher Typen der Ionenkristalle allgemein herabgesetzt, wenn der Partikelabstand durch den Austausch eines Anions oder eines Kations gegen ein Element derselben Vertikalreihe des Periodischen Systems vergrößert wird. Da die Ritzhärte, wie *Goldschmidt* zeigte, auch dann zunimmt, wenn man innerhalb einer isotypen Reihe bei festem Abstand die Ladung der Ionen erhöht, war zu vermuten, daß ein Körper um so härter sein muß, je höher seine Gitterenergie ist, wie es z. B. *Winkler* formuliert hat.

Da in der Schleiffestigkeit eine Eigenschaft gegeben ist, die anders als die Ritzhärte quantitativ gemessen werden kann, ist zu fragen, ob sich hier ähnliche Regelmäßigkeiten feststellen lassen. Schon ein Vergleich der Tabelle 2 mit *Goldschmidt*s Schema zeigt, daß die Schleiffestigkeit der Alkalihalogenide sich nicht so regelmäßig ändert wie die Ritzhärte. In den Reihen mit festem Kation nimmt zwar die Schleiffestigkeit mit größer werdendem Anion ab. Entsprechendes gilt aber nicht für die Reihen mit festem Anion. Dies rührt daher, daß die Erzeugung einer Ritzfurche sowohl durch plastische Verformung als auch durch Bruchvorgänge erfolgen kann. Die plastisch verformbaren K- und Rb-Salze zeigen daher verhältnismäßig niedrige Ritzhärten, aber wegen ihrer geringen Sprödigkeit relativ hohe Schleiffestigkeiten. Daß die Plastizität Schleiffestigkeit und Ritz- resp. Eindruckhärte nicht im gleichen Sinne beeinflußt, geht auch aus dem Verhalten bestrahlter Kristalle hervor. Eine ionisierende Strahlung verringert die Plastizität. Daher fanden wir an röntgenbestrahlten Kristallen eine Abnahme der Schleiffestigkeit (S. 25), während *Bock*, *Fuss* und *Schmidt-Rohr* (1958) durch Deuteronenbeschuß und *Vaughan*, *Leivo* und *Smoluchowski* (1953) durch Protonenbeschuß eine Zunahme der Eindruckhärte bei einigen Alkalihalogeniden feststellten.

Im Gegensatz zur Ritzhärte besteht zwischen Schleiffestigkeit und Gitterkonstante kein genereller Zusammenhang (siehe Tab. 4 und Abb. 5), sondern nur ein gleichsinniger Verlauf bei Salzen mit gleichem Kation.

Auch der für die Ritzhärte vermutete allgemeine Zusammenhang mit der Gitterenergie gilt für die Schleiffestigkeit, wie Tab. 4 und Abb. 6 zeigen, nur sehr angenähert. Die Gitterenergien pro cm³ wurden

Tabelle 4

Schleiffestigkeit, Gitterkonstante, Gitterenergie und Kompressibilität der Alkalihalogenide vom NaCl-Typus

	Schleiffestigkeit [10^3 cm^{-3}]	Gitterkonstante [Å]	Gitterenergie [kcal/cm^3]	Kompressibilität [10^{12} cm^2/dyn
LiF	0,238	4,03	25,73	1,43
LiCl	0,087	5,14	9,61	3,17
LiBr	0,089	5,50	7,37	3,90
NaF	0,173	4,63	14,69	2,06
NaCl	0,075	5,64	6,74	3,97
NaBr	0,067	5,98	5,37	4,75
NaJ	0,058	6,47	3,90	6,21
KF	0,133	5,35	8,39	3,14
KCl	0,088	6,29	4,42	5,50
KBr	0,083	6,60	3,66	6,45
KJ	0,079	7,06	2,79	8,07
RbF	0,132	5,63	6,70	3,66
RbCl	0,103	6,60	3,68	6,16
RbBr	0,100	6,90	3,08	7,25
RbJ	0,083	7,35	2,39	9,00

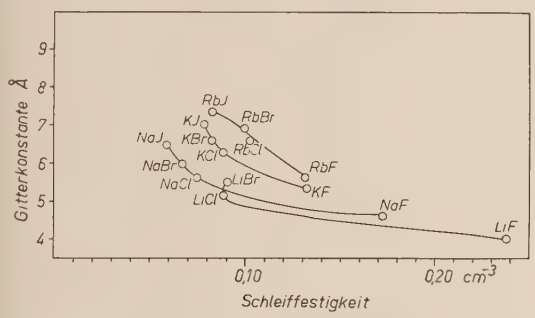


Abb. 5. Schleiffestigkeit und Gitterkonstante

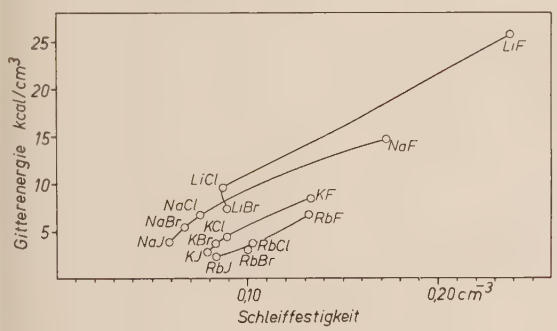


Abb. 6. Schleiffestigkeit und Gitterenergie

aus den molaren Gitterenergien nach *Born* und *Huang* berechnet. Eine einigermaßen regelmäßige Zunahme der Schleiffestigkeit mit der Gitterenergie ist auch hier nur bei den Salzen mit gleichem Kation zu beobachten. Nach den theoretischen Erörterungen der vorigen Abschnitte ist ein genereller einfacher Zusammenhang auch gar nicht zu erwarten: Einerseits geht die Schleiffestigkeit mit der spez. freien Grenzflächenenergie, die, wie oben gezeigt, wegen der verschiedenen Rolle der weit- und nahwirkenden Kräfte der Gitterenergie nicht einfach proportional zu sein braucht; zweitens wird die Schleiffestigkeit wesentlich durch die plastische Verformbarkeit bestimmt, die nicht unmittelbar mit der Gitterenergie verknüpft ist.

Daß auch zwischen den elastischen Konstanten und der Schleiffestigkeit kein einfacher Zusammenhang besteht, zeigen Tab. 4 und Abb. 7 für die dynamische Kompressibilität (Daten von *Haussühl* nach *Spangenberg*). Auch hier findet man einen einsinnigen Verlauf nur in den Reihen mit gleichem Kation.

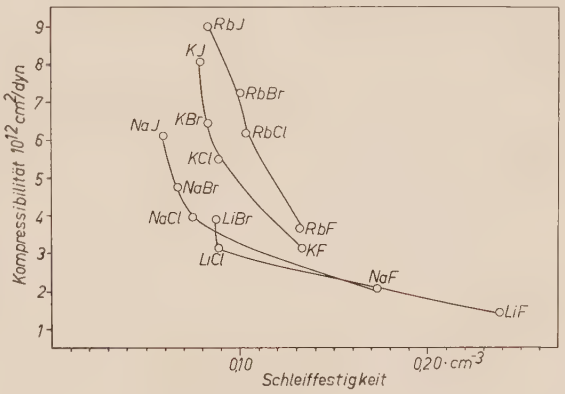


Abb. 7. Schleiffestigkeit und Kompressibilität

7. Schleiffestigkeit und spez. freie Grenzflächenenergie der Alkalihalogenide in verschiedenen Flüssigkeiten

Die Konstante der Gleichung:

$$\gamma = \text{const.}\ V^{-2/3} \qquad [6]$$

ist bei Schleifversuchen in derselben unpolaren Flüssigkeit unter Normalbedingungen für verschiedene isotype und nahverwandte Kristallarten wie die Li- und Na-Halogenide einerseits, die K- und Rb-Halogenide andrerseits annähernd gleich. Man kann deshalb annehmen, daß die Bedingungen für die Gültigkeit der Gl. [6] erst recht für die Schleifversuche mit derselben Kristallart in verschiedenen Flüssigkeiten erfüllt sein werden. So eröffnet sich die Möglichkeit, aus den Schleiffestigkeiten eines Kristalls in verschiedenen Flüssigkeiten auf die entsprechenden Grenzflächenenergien und die Wechselwirkung zwischen den Flüssigkeitsmolekülen und der Kristalloberfläche zu schließen.

Die Alkalihalogenide zeigen wie alle festen Stoffe eine deutliche Abhängigkeit der Schleif-

festigkeit von der Art der Flüssigkeit. Besonders charakteristisch ist der Unterschied zwischen Flüssigkeiten mit polaren und unpolaren Molekülen. Die Schleiffestigkeit aller Alkalihalogenide ist in denjenigen Flüssigkeiten am höchsten, deren Moleküle kein permanentes Dipolmoment haben. Eventuell vorhandene Unterschiede zwischen unpolaren Stoffen wie Cyclohexan, Benzol, Xylol und Tetrachlorkohlenstoff liegen zur Zeit noch innerhalb der Fehlergrenzen der Methode. Eine Versuchsreihe an LiF mit einer besonders großen Zahl von Einzelmessungen scheint jedoch anzuzeigen, daß die Schleiffestigkeit in Cyclohexan etwas höher als in Benzol ist. Dies mag mit der Anisotropie der Polarisierbarkeit des Benzolmoleküls zusammenhängen, derzufolge das Benzol einer etwas stärkeren Wechselwirkung mit der Kristalloberfläche fähig sein sollte.

In Flüssigkeiten mit polaren Molekülen ist die Schleiffestigkeit stets geringer, die Grenzflächenenergie also herabgesetzt. Sind ${}_0V$ und ${}_0\gamma$ Abschliff und Grenzflächenenergie einer Kristallart im unpolaren Medium, ${}_pV$ und ${}_p\gamma$ dieselben Größen in einer polaren Flüssigkeit, so gilt nach [6]:

$$\frac{{}_p\gamma}{{}_0\gamma} - \frac{{}_pV^{-2/3}}{{}_0V^{-2/3}} = {}_p\gamma' ; \qquad [8]$$

Die so definierte relative spez. freie Grenzflächenenergie ${}_p\gamma'$ ist für jede Kristallart auf die Grenzflächenenergie in unpolaren Flüssigkeiten bezogen, über deren absolute Größe vorläufig nur so viel gesagt werden kann, daß sie etwas niedriger als die in Tab. 1 angegebene spez. freie Grenzflächenenergie $\bar{\gamma}_{20}$ gegen Luft ist. Da ${}_p\gamma$ stets kleiner als ${}_0\gamma$ ist, sind die relativen Grenzflächenenergien ${}_p\gamma'$ Zahlen kleiner als 1.

Polare Moleküle werden im allgemeinen nicht nur die Schleiffestigkeit des Probekörpers, sondern auch die des Schleifmittels herabsetzen; dadurch tritt eine Verringerung des Abschliffes ein. Bei unseren Versuchen ist nur ein kleiner derartiger Effekt zu erwarten, weil so viel Schleifmittel zugesetzt wurde, daß immer genügend frische Körner zur Verfügung standen. Außerdem wird ein Schleifmittel wie Korund, dessen Festigkeit sehr viel höher als die des Probekörpers ist, nur eine geringe Zerkleinerung erfahren. Wir vernachlässigten daher bei den folgenden Betrachtungen den Einfluß der Schleifflüssigkeit auf die Abnutzung des Schleifmittels. Daß bei weniger festen Schleifmitteln, wie z. B. blättchenförmigem Carborund, durch die Wirkung polarer Moleküle eine stärkere Beanspruchung des Schleifmittels erfolgt, konnten wir experimentell durch entsprechende Versuche an KCl bestätigen.

Tabelle 5

Abschliff (V), Schleiffestigkeit (V^{-1}) und relative Grenzflächenenergie von LiF in reinen Flüssigkeiten (alle Flüssigkeiten mit LiF gesättigt)

Flüssigkeit	V (10^{-3} cm^3)	V^{-1} (10^3 cm^{-3})	γ'
Xylol	4,20	0,238	1,00
Wasser	5,72	0,175	0,83
Methanol	6,10	0,164	0,78
Äthanol	5,88	0,171	0,80
i-Propanol	5,91	0,169	0,80
2-Butanol	5,80	0,172	0,80
Pentanol	5,80	0,172	0,80
Octanol	5,87	0,170	0,80
Glykol	4,89	0,205	0,91
Äthylglykoläther	5,80	0,172	0,80

Für einige reine Flüssigkeiten sind in Tab. 5 Schleiffestigkeiten und gemäß Gl. [8] berechnete relative Grenzflächenenergien von LiF angegeben. Für andere Alkalihalogenide ergeben sich ganz ähnliche Werte für γ', so daß LiF hier als typisches Beispiel gelten kann. In der gesättigten wässerigen Lösung ist die freie Grenzflächenenergie gegenüber Xylol um 17%, in den aliphatischen Alkoholen um rund 20% herabgesetzt. Es fällt auf, daß sich die Molekülgröße in der Reihe der aliphatischen Alkohole nicht bemerkbar macht. In dieser Hinsicht verhalten sich die Alkalihalogenide anders als Quarz, dessen Schleiffestigkeit in den aliphatischen Alkoholen mit zunehmender Kettenlänge abnimmt (*v. Engelhardt*, 1942). Ebenso wie Quarz verhalten sich auch einige von uns untersuchte Metalle (Eisen, Messing). An vielen Oberflächen und Grenzflächen der Flüssigkeiten findet man die unter dem Namen der *Traube*schen Regel bekannte Erscheinung, daß die Erniedrigung der Oberflächen- oder Grenzflächenspannung in homologen Reihen regelmäßig mit der Molekülgröße zunimmt. So verhalten sich z. B. die Oberflächen wässeriger Lösungen aliphatischer Säuren, Alkohole, Ester, Amine und Seifen. Es gibt aber auch andere Systeme, in denen die Molekülgröße keine Rolle spielt; zu diesen gehören z. B. die Grenzflächen zwischen Wasser und Lösungen von Fettsäuren in Hexan oder auch zwischen Quecksilber und Lösungen von Fettsäuren in unpolaren Flüssigkeiten (*Wolf*, 1959, S. 192ff.). Ähnlich wie bei den Flüssigkeiten gibt es also auch unter den kristallinen Grenzflächen solche, für welche eine *Traube*sche Regel gilt (Quarz, Metalle), und andere, in denen sie nicht erfüllt ist (Alkalihalogenide).

Untersucht man die Schleiffestigkeit in Lösungen polarer Moleküle in einem unpolaren Lösungsmittel in Abhängigkeit von der Konzentration, wobei dafür zu sorgen ist, daß während des Schleifversuchs immer frische Lösung zugeführt und die alte Lösung entfernt wird, so erhält man Kurven wie die der Abb. 8 für das Verhalten von LiF in Lösungen von Dodecylamin in Xylol. Geringe Mengen der aktiven Substanz setzen die Grenzflächenenergie bereits erheblich herab, da sie an den frisch entstehenden Bruchflächen adsorbiert werden. Diese aus dem Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit zu erschließende Adsorption kann man auch direkt beobachten, indem beim Schleifen des Kristalls in einem begrenzten Lösungsvolumen die Lösung allmählich immer mehr an aktiver Substanz verarmt. Es ist eine Folge dieser starken Grenzflächenaktivität polarer Molekülarten in unpolaren Lösungsmitteln, daß die Schleiffestigkeit der Alkalihalogenide (besonders der hygroskopischen Salze) in unpolaren Flüssigkeiten durch den Wassergehalt der Atmosphäre beeinflußt wird, wenn man die Versuche in gewöhnlicher Zimmerluft anstellt. Aus diesem Grunde war es notwendig, alle Messungen, wie oben beschrieben, in einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff auszuführen.

Wie bereits an Quarz festgestellt wurde, zeigen Schleifversuche in verdünnten Lösungen nicht nur qualitativ die Adsorption polarer Moleküle. Es ist darüber hinaus auf der Grundlage der Adsorptionsgleichung von *Gibbs* und der Adsorptionsisotherme von *Langmuir* resp. gemäß der sog. *Szyskowski*-Gleichung auch eine quantitative Deutung und eine Abschätzung der Adsorptionsenergie möglich.

Ist c_g die Konzentration der adsorbierten Molekülart in der Grenzfläche Kristall/Flüssigkeit, c die Konzentration im Inneren der Lösung, so gilt für verdünnte Lösungen die Adsorptionsgleichung von *Gibbs*:

$$c_g = -\frac{c}{RT}\frac{d\gamma}{dc}. \qquad [9]$$

Aus der Kinetik der Adsorption ergibt sich für verdünnte Lösungen andrerseits die Adsorptionsisotherme von *Langmuir* (vgl. z. B. *Wolf* 1949, S. 202):

$$c_g = \frac{c_\infty \cdot c}{1/b + c}. \qquad [10]$$

c_∞ ist die Sättigungskonzentration in der Grenzfläche, die für sehr hohe Konzentrationen c erreicht wird. Für die Konstante b ergibt die kinetische Ableitung der *Langmuir*-Gleichung (vgl. z. B. *Eucken*, 1944, S. 353):

$$b = v \cdot \exp(L/RT). \qquad [11]$$

v ist das Volumen eines Mols der adsorbierten Molekülart in der Grenzschicht und L ist die Adsorptionsenergie, d. h. diejenige Energie, die bei der Überführung von einem Mol aus dem Inneren der Lösung in die Grenzschicht frei wird. Ist ${}_0\gamma$ die spez. freie Grenzflächenenergie des Kristalls gegen das reine, unpolare Lösungsmittel und ${}_c\gamma$ diejenige gegen eine Lösung aktiver Moleküle der Konzentration c, so erhält man durch Zusammenfassung und Integration aus den Gl. [9, 10, 11]:

$${}_0\gamma - {}_c\gamma = c_\infty RT \ln[1 + cv \cdot \exp(L/RT)]. \qquad [12]$$

Eine Beziehung dieser Form wurde zuerst von *Szyskowski* empirisch gefunden. Für die relative Grenzflächenenergie ${}_c\gamma' = {}_c\gamma/{}_0\gamma$ ergibt sich daraus:

$$(1 - {}_c\gamma') = A \lg[1 + cv \cdot \exp(L/RT)] \qquad [13]$$

mit

$$A = \frac{\ln 10 \cdot RT\, c_\infty}{{}_0\gamma}.$$

Die aus Schleifversuchen abgeleitete Konzentrationsabhängigkeit von γ' läßt sich für verschiedene untersuchte Kristallarten in der Tat in dieser Form darstellen (*v. Engelhardt*, 1946). Aus den empirischen Kurven kann man diejenigen Werte für A und L entnehmen, die den Kurvenverlauf am besten wiedergeben. So findet man z. B. für die Adsorptionsenergie L von Fettsäuren und Alkoholen an Quarz Werte zwischen 4 und 6 kcal/Mol (v. *Engelhardt*, 1946).

Tabelle 6

Relative Grenzflächenenergie von LiF in Lösungen von Dodecylamin in Xylol aus Schleifversuchen (γ'_{exp}) und mit $L = 8{,}0$ kcal/Mol, $A = 0{,}056$ berechnet (γ'_{ber})

c Mol Amin/l	γ'_{exp}	γ'_{ber}
10^{-4}	0,934	0,923
10^{-3}	0,865	0,869
10^{-2}	0,794	0,813
10^{-1}	0,758	0,755

In Tab. 6 und Abb. 8 sind die aus Schleifversuchen gemäß Gl. [8] gewonnenen Werte der relativen Grenzflächenenergie von LiF in Lösungen von Dodecylamin in Xylol dargestellt. Die Konzentrationsabhängigkeit der relativen Grenzflächenenergie läßt sich auch hier durch die Gleichung [13] wiedergeben. Die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Zahlen erhält man mit den folgenden Werten:

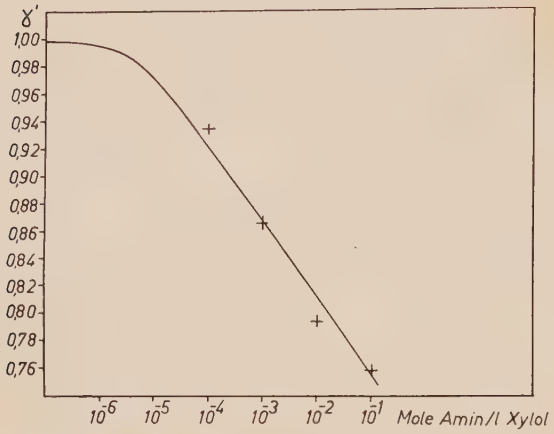


Abb. 8. Relative spez. Grenzflächenenergie (γ') von LiF in Lösungen von Dodecylamin in Xylol nach Schleifversuchen. Die ausgezogene Kurve ist gemäß Gl. [13] berechnet mit $L = 8{,}0$ kcal/Mol, $A = 0{,}056$

mittl. Adsorptionswärme: $L = 8{,}0$ kcal/Mol
$A = 0{,}056$

Für das Molvolumen des Amins wurde 226 cm³ angenommen (entsprechend einer Dichte des festen Amins von 0,82).

Andere polare Moleküle werden an LiF mit ähnlichen Energien adsorbiert. Zum Vergleich sind in Tab. 7 die Schleiffestigkeiten und relativen Grenzflächenenergien für Lösungen verschiedener Stoffe gleicher Konzentration zusammengestellt.

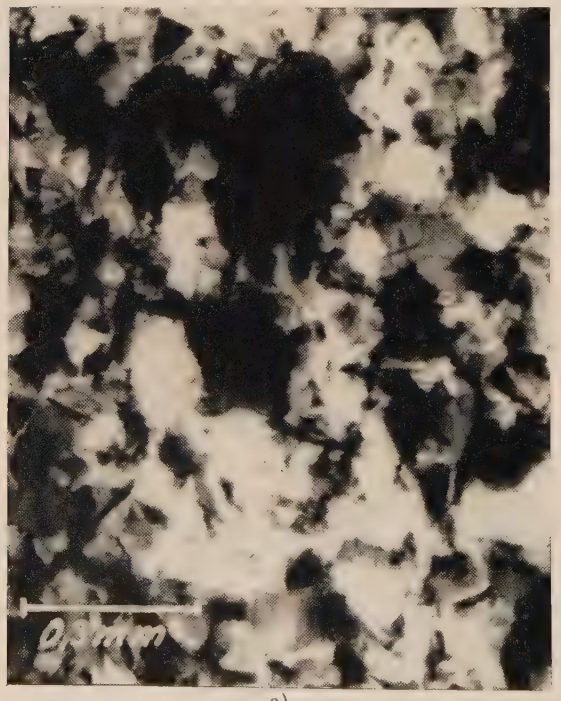
Tabelle 7

Schleiffestigkeiten (V^{-1}) und relative Grenzflächenenergien (γ') von LiF in 0,1 n Lösungen polarer Moleküle in Xylol

Gelöster Stoff	V^{-1} (10^3 cm^{-3})	γ'
Octanol	0,181	0,83
Dodecylamin	0,156	0,76
Propionsäure	0,144	0,71
Stearinsäure	0,136	0,69

Auch am NaCl wurde dieselbe Reihenfolge der Wirksamkeit dieser Stoffe gefunden. Säuren zeigen sich an der (100)-Fläche der Alkalihalogenide demnach als besonders aktiv.

Schleiffestigkeit und freie Grenzflächenenergie der übrigen Alkalihalogenide werden durch den Zusatz polarer Moleküle in unpolarem Lösungsmittel um ähnliche Beträge herabgesetzt, wie sie beim LiF beobachtet wurden. Daß zwischen den einzelnen Kristallarten gewisse Unterschiede bestehen, zeigt Tab. 8. Sie enthält für alle untersuchten Alkalihalogenide und eine Lösung von 0,1 Mol Stearinsäure/l Xylol das Verhältnis der Schleiffestigkeit in dieser Lösung zu der in reinem Xylol sowie die daraus berechneten Werte der auf Xylol bezogenen relativen freien Grenzflächenenergie. Durch den Stearinsäurezusatz sinkt die Schleiffestigkeit auf 50–70%, die relative Grenzflächenenergie auf rund 0,65 bis 0,75. Eine Regelmäßigkeit ist



a)

b)

Abb. 9. Pechabdrücke geschliffener (100)-Flächen von KCl. Schleifflüssigkeit: a) Xylol, b) 0,1 molare Stearinsäure in Xylol

nicht deutlich, doch scheint meistens die Wirkung der Stearinsäure in den Reihen mit festem Kation bei steigendem Anionenradius abzunehmen. Daß die Adsorption an der Grenzfläche von KCl mit größerem Energiegewinn erfolgt als an der von NaCl, ist in Übereinstimmung mit der von *Bischof* und *Wolf* festgestellten Tatsache, daß Amine an KCl stärker als an NaCl adsorbiert werden.

Die abgeschliffenen Teilchen müssen um so gröber sein, je geringer die Schleiffestigkeit ist, wenn Gl. [6] gültig ist. Wir haben versucht, durch Korngrößenanalysen der abgeschliffenen Pulver diese Erwartung zu prüfen. Wir fanden wohl eine geringe Vergröberung des Pulvers mit abnehmender Schleiffestigkeit, doch war der Effekt viel geringer als erwartet. Offenbar werden die abgeschliffenen Primärteilchen vermöge der guten Spaltbarkeit sogleich weiter zerteilt.

Tabelle 8

Schleifversuche in einer Lösung von 0,1 Mol Stearinsäure/l Xylol

Obere Zahl: Verhältnis der Schleiffestigkeit in der Lösung zu der in reinem Xylol. *Untere Zahl*: Relative freie Grenzflächenenergie, bezogen auf reines Xylol

	Li	Na	K	Rb
F	0,57	0,58	0,50	0,54
	0,69	0,70	0,63	0,67
Cl	0,61	0,67	0,56	0,51
	0,72	0,76	0,68	0,64
Br	0,70	0,56	0,69	0,61
	0,78	0,68	0,78	0,72
J	...	0,60	0,50	0,66
		0,71	0,63	0,75

Dagegen findet man bei Zerkleinerungsversuchen mit verschiedenen Flüssigkeiten in einer Kugelmühle nach kurzer Mahldauer deutlich mehr feinste Teilchen in unpolaren Flüssigkeiten, d. h. bei höherer Schleiffestigkeit. Ein Beispiel ist in Tab. 9 wiedergegeben. Es wurden je 3 g LiF-Pulver von 60–120 μ Durchmesser in Xylol und in einer 0,1 molaren Lösung von Stearinsäure in Xylol eine Stunde in einer Achatkugelmühle gemahlen. Im reinen Xylol wurde insgesamt weniger Material zerkleinert; das zerkleinerte Material enthielt aber mehr feine Teilchen als bei Anwesenheit von Stearinsäure.

Die Struktur der in reinem Xylol und in Lösungen polarer Stoffe geschliffenen Kristalle zeigt die erwartete Abhängigkeit vom Betrag der Schleiffestigkeit. Als Beispiel sind in Abb. 9 die in reinem Xylol und in einer 0,1 molaren Stearinsäurelösung angeschliffenen (100)-Flächen von KCl nach dem Pechabdruckverfahren wiedergegeben. Man erkennt die feinere Struktur des Xylolanschliffs ($V^{-1} = 0{,}885 \cdot 10^3$ cm^{-3}) und die wesentliche Vergröberung durch den Stearinzusatz ($V^{-1} = 0{,}495 \cdot 10^3$ cm^{-3}). Es ist auf der Reproduktion nicht zu sehen, daß die mit Stearinsäure angeschliffene Oberfläche zahlreiche Spaltrisse nach (100) aufweist, die auf dem Xylolanschliff sehr viel spärlicher zu finden sind. Dieselbe Verbesserung der Spaltbarkeit durch den Zusatz grenzflächenaktiver Stoffe beobachtet man bei allen K- und Rb-Halogeniden. Die Adsorption der polaren Moleküle erniedrigt nicht nur die Grenzflächenenergie und damit die Schleiffestigkeit, sondern begünstigt auch die Bildung ausgedehnter Spaltflächen. Offenbar wird durch die Adsorption die Wirkung von Blockierungen für das Fortschreiten des Bruches längs der Spaltfläche aufgehoben, wie sie besonders bei den K- und Rb-Salzen durch die plastische Verformung entstehen.

Tabelle 9

Verteilung der feinen Fraktionen eines LiF-Pulvers, das mit einer Kugelmühle in verschiedenen Flüssigkeiten hergestellt wurde. Mahldauer 1 Stunde

Fraktionen	in Xylol	in 10^{-1} molarer Stearinsäure/Xylol
20–30 μ	29%	29,4%
10–20 μ	34,9%	48,5%
< 10 μ	36,1%	22,1%

8. Anisotropie der Schleiffestigkeit

Alle bisher mitgeteilten Werte der Schleiffestigkeit beziehen sich auf Versuche, bei denen die Kristalle parallel zu einer Würfelspaltfläche geschliffen wurden. Eine Veränderung der Stellung des Kristalls in dieser Ebene relativ zur Drehrichtung der Scheibe hatte keinen meßbaren Einfluß auf die abgeschliffene Menge. Man findet dagegen andere Schleiffestigkeiten, wenn man nach anderen Ebenen schleift (bez. NaCl siehe auch *Kusnetzov*). Tab. 10 enthält die Ergeb-

Tabelle 10

Anisotropie der Schleiffestigkeit der Alkalihalogenide (gemessen in Xylol)

	V_{100}	V_{110}	$V_{100}:V_{110}$
LiF	4,20	2,69	1,57
NaCl	13,4	7,46	1,80
NaBr	14,9	8,90	1,68
KCl	11,3	7,85	1,44
KBr	12,1	8,55	1,41
KJ	12,7	11,2	1,13
RbCl	9,68	9,25	1,05
RbJ	12,0	11,4	1,05

V_{100}, V_{110} = Volumina in 10^{-3} cm^3, die unter Normalbedingungen parallel (100), resp. (110) abgeschliffen wurden.

nisse von Versuchen an einigen Alkalihalogenidkristallen in Xylol, bei denen die Kristalle parallel zur Fläche (110) geschliffen wurden. Die Schleiffestigkeit ist parallel (100) stets geringer als parallel (110), entsprechend der bei vielen anderen Kristallen beobachteten Regel, daß die Schleiffestigkeit parallel zu einer Spaltfläche am geringsten ist (*Tertsch*).

Bei Li- und Na-Salzen liegt das Verhältnis der Schleiffestigkeiten zwischen 1,5 und 1,8, bei KCl und KBr um 1,4, bei KJ und den Rb-Salzen ist die Anisotropie der Schleiffestigkeit kaum noch festzustellen. Es ist sicherlich nicht zulässig, diese Unterschiede auf verschiedene spez. Grenzflächenenergien der Flächen (100) und (110) zurückzuführen, da die Bruchflächen in jedem Fall aus (100)-Flächenelementen bestehen, mögen nun ausgedehnte glatte Spaltflächen vorliegen oder feine Stufenfolgen. Die Unterschiede der Schleiffestigkeit werden vielmehr so zu erklären sein, daß der in Gl. [3] eingeführte Faktor α, der die geometrische Gestalt der abgeschliffenen Teilchen beschreibt, wie auch die Anzahl N der Teilchen von der Orientierung der Schleiffläche zu den Ebenen der Spaltbarkeit abhängen. Je kleiner α und N sind, d. h. je kleiner die spez. Oberfläche des abgeschliffenen Pulvers ist, desto größer muß bei sonst gleichen Bedingungen gemäß Gl. [5] das abgeschliffene Gesamtvolumen sein. Bei den spröden Alkalihalogeniden, deren Spaltbarkeit durch plastische Verformung nur wenig blockiert wird (Li- und Na-Salze), entstehen beim Schleifen parallel (100) von Würfelflächen umgrenzte, nach der Schleiffläche plattige Teilchen. Die bevorzugte Ausbildung großer Spaltflächen parallel zur Schleiffläche ist an den Pechabdrücken der Anschlifflächen gut zu erkennen (vgl. z. B. Abb. 4). Mit der Rhombendodekaederfläche (110) bilden die Spaltflächen Winkel von 45°, so daß die von (100) begrenzten Teilchen, die beim Schleifen nach (110) entstehen, im Mittel kleiner sein werden als die von der Würfelfläche abgesprengten Spaltstücke. Entstehen einmal größere Einzelteilchen, so müssen sie von krummen Flächen begrenzt sein, die aus einer submikroskopisch „rauhen" Stufenfolge von Würfelflächenelementen bestehen und daher höhere α-Werte haben als glatte Spaltstücke. Es ist deshalb zu erwarten, daß man beim Schleifen auf der Rhombendodekaederfläche ein Pulver erhält, dem höhere Werte von N und α als dem auf der Würfelfläche entstehenden zuzuschreiben sind. Deshalb ist die Schleiffestigkeit der gut spaltenden Li- und Na-Halogenide auf (110) deutlich höher als auf (100).

Da die Spaltflächen mit (111) einen etwas spitzeren Winkel bilden, ist die Schleifestigkeit nach der Oktaederfläche noch etwas geringer, wie folgende am NaCl gemessene Reihenfolge der Abschliffe zeigen mag (in Xylol):

	V_{100}	V_{110}	V_{111}	$V_{100}:V_{110}:V_{111}$
NaCl	13,4	7,46	6,68	1,00:1,80:2,00

Weil die Anisotropie der Schleiffestigkeit bei den Alkalihalogeniden in erster Linie von der Lage der Spaltflächen zur Schleiffläche abhängt, kann sie nicht oder nur in geringem Grade in Erscheinung treten, wenn die Abtrennung der Einzelteilchen nicht nach glatten Spaltflächen erfolgt. So kann man die bei den K-Salzen viel geringere und bei den Rb-Salzen fast verschwindende Anisotropie verstehen, da die Spaltbarkeit dieser Kristalle weitgehend durch plastische Verformung blockiert wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Zusammenfassung

Im Anschluß an frühere Untersuchungen an Quarz wurde die Schleiffestigkeit von insgesamt 15 verschiedenen Alkalihalogeniden des NaCl-Typs (Einkristalle) in verschiedenen Schleifmedien gemessen. Dabei ergab sich – wie es auch aus einfachen Modellbetrachtungen des Schleifprozesses zu erwarten ist – ein enger Zusammenhang zwischen Schleiffestigkeit und spezifischer freier Grenzflächenenergie. Die Beziehung zwischen dem unter genormten Bedingungen abgeschliffenen Volumen V und der spezifischen freien Grenzflächenenergie γ lautet: $\gamma = \text{const.}\ V^{-2/3}$. Lithium- und Natriumsalze einerseits und Kalium- und Rubidiumsalze andererseits besitzen fast gleiche Konstanten. Die Untersuchung der geschliffenen Flächen zeigte, daß die plastischen Eigenschaften der Kristalle den Schleif- und Bruchvorgang wesentlich beeinflussen: Höhere Plastizität führt zu höherer relativer Schleiffestigkeit. So kann man die Unterschiede zwischen Ritzhärte und Schleiffestigkeit verstehen. Auch die relativ größere Schleiffestigkeit der Kalium- und Rubidiumsalze gegenüber den Lithium- und Natriumsalzen ist dem Unterschied im plastischen Verhalten zuzuschreiben.

Der Einfluß polarer Moleküle auf die Schleiffestigkeit zeigt sich bei den Alkalihalogeniden in ähnlicher Weise wie bei Quarz: Polare Moleküle erniedrigen die Schleiffestigkeit bis zu 50% der Werte, die man in unpolaren Schleifmedien mißt. Aus der Änderung der Schleiffestigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration der polaren Moleküle kann man unter Benutzung der *Szyskowski*-Gleichung die Adsorptionswärme der polaren Moleküle an den Bruchflächen bestimmen. Als Beispiel wurde so die Adsorption von Dodecylamin an Lithiumfluorid-Spaltflächen untersucht.

Die Anisotropie der Schleiffestigkeit wird bei den Alkalihalogeniden ganz wesentlich von der Orientierung der Spaltflächen zur jeweiligen Schleiffläche diktiert.

Es handelt sich hierbei nicht um die Wirksamkeit verschiedener Grenzflächenenergien, sondern um kinematische Phänomene des Bruchvorganges. Die Reihenfolge der Schleiffestigkeit auf verschiedenen Flächen ist: (111) > (110) > (100).

Schrifttum

Bischof, E., Kolloid-Z. **168**, 8 (1960).
Bischof, E. u. *K. L. Wolf*, Über nichtwäßrige Flotation und trockene Trennung von Salzen. – Freiberger Forschungshefte A 123, 389 (Berlin 1959).
Bock, R., E. Fuss u. *U. Schmidt-Rohr*, Z. Naturforschg. **13a**, 797–799 (1958).
Born, M. u. *M. Göppert-Mayer*, Dynamische Gittertheorie der Kristalle. In: Handb. d. Physik XXIV, 2 (Berlin 1933).
Born, M. u. *Kun Huang*, Dynamical Theory of Crystal Lattices (Oxford 1954).
Dent, B. M., Phil. Mag. **8**, 530 (1929).
v. Engelhardt, W., Untersuchungen über die Schleifhärte des Quarzes und anderer fester Stoffe in verschiedenen Flüssigkeiten. – Nachr. Akad. Wiss. Göttingen. Math.-Physikal. Kl. (1942).
v. Engelhardt, W., Naturwiss. **37**, 195–203 (1946).
Eucken, A., Grundriß der Physikalischen Chemie. 6. Aufl. (Leipzig 1944).
Friedrich, E., Fortschr. Chem., Physik, physikal. Chem. **18**, 12 (1926).
Goldschmidt, V. M., Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente: VIII. Untersuchungen über Bau und Eigenschaften von Krystallen. – Skrifter utgitt av det Norske Videnskaps-Akademi Oslo. Matem.-Naturvid. Klasse **1926** Nr. 8 (Oslo 1927).
Jaeger, F. M., Z. anorg. allg. Chem. **100**, 1–214 (1917).
Kusnetzow, W. D., Z. Physik **42**, 905 (1927).
Lennard-Jones, J. E. u. *B. M. Dent*, Proc. Roy. Soc. (London) A **121**, 247–259 (1928).
Maier, J. E., J. Chem. Phys. **1**, 270 (1933).
Reis, A. und *E. Zimmermann*, Z. physik. Chemie **102**, 298 (1922).
Shuttleworth, R., Proc. Roy. Soc. (London) A **62**, 167 bis 179 (1949).
Spangenberg, K., Naturwiss. **43**, 394 (1956).
Tertsch, H., Die Festigkeitserscheinungen der Kristalle (Wien 1949).
Vaughan, W. H., W. J. Leivo u. *R. Smoluchowski*, Physic. Rev. **91**, 245 (1953).
Verwey, E. J. W., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **65**, 521 (1946).
Winkler, H. G. F., Struktur und Eigenschaften der Kristalle. 2. Aufl. (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1955).
Wolf, K. L., Physik und Chemie der Grenzflächen. 2. Band (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1959).
van Zeggeren, F. u. *G. C. Benson*, Physics **26**, 1077 bis 1082 (1957a).
van Zeggeren, F. u. *G. C. Benson*, Canad. J. Chem. **35**, 1150–1156 (1957b).

From the General Chemistry Dept., Indian Institute of Science, Bangalore (India)

The Effect of Temperature on the Magnetic Susceptibility of Vanadium Pentoxide Systems

By V. Ramakrishna)*

With 4 figures and 1 table

(Received March 4, 1960)

Introduction

Several investigations of magnetic properties of solid catalysts with a view to throwing light on their catalytic action have been reported during the last few decades (1). Amongst these the oxides of vanadium have also received some attention. *Selwood* and *Lyon* (2), inter alia, have determined the magnetic susceptibilities of partially reduced vanadia + aluminia and vanadia + rutile systems. The measurements were made at fairly low temperatures in order to enable the calculation of the magnetic moments of vanadium ions and thereby obtain information regarding valence inductivity in them. However, the temperatures at which vanadium oxide systems exhibit catalytic activity are, in general, much higher than those employed by *Selwood* and *Lyon* in their magnetic measurements. *Archer* and co-workers (3) measured the magnetic susceptibility of VO_2 at temperatures up to 450° C and noted discontinuities in the reciprocal susceptibility vs. temperature graphs. *Wucher* (4) has recorded similar discontinuities at two temperatures in the curves for V_2O_3 and V_2O_4. The magnetic susceptibility of oxides of vanadium and of certain vanadates have been reported by *Burdese* (5). *French* and *Howard* (6) studied the susceptibility of $V_2(SO_4)_3$ and VSO_4 adsorbed on silica gel. The catalytic activity of the above systems, however, has not been determined. The investigations of *Hedvall* (7) and of *Hutting* (8) indicate that transitional metal oxide catalysts, especially those containing other oxide promoters, are likely to undergo at higher temperatures certain phase transformations which can sometimes be detected by susceptibility measurements. It was therefore considered desirable to determine the effect of temperature on the magnetic susceptibility of certain vanadium pentoxide

*) Present address: Metallurgy Dept., M.I.T., Cambridge, Mass. (USA).

catalysts in the range of temperature where their catalytic action had been studied. The catalysts prepared for the present investigation are similar to those employed by *Kiprianov* and *Shostak* (9) and *Craver* (10) for the oxidation of benzene in the gas-phase to maleic acid, studied in further detail by *Venkatraman* (11).

Experimental

1. Preparation of the samples. The preparation of the catalysts has been described by *Venkatraman* (11) in some detail.

8.04 g. of ammonium metavanadate of c. p. quality was added to a boiling solution of oxalic acid, containing an equal weight of the latter. After a few more minutes of boiling, 25 g. of purified kieselgur (B.D.H.) was added and the boiling continued with good stirring for another ten minutes. The slurry was then evaporated on a steam bath to dryness and finally dried in an air oven at 110° C for 24 hrs. The cake thus obtained was broken into small pieces passing through a 4-mesh sieve but retained on a 8-mesh sieve. These pellets were heated in a tubular furnace to a temperature of 450° C in a current of dry air for a period of four hrs. in order to decompose the oxalates. The substance so obtained had the composition of V_2O_5:kieselgur = 20:80.

Other samples were prepared in a similar manner, requisite amounts of ammonium molybdate and cobalt nitrate being added to the original solutions, in appropriate cases. The following systems were prepared:

System I.

(i) V_2O_5 + kieselgur = 20:80;
(ii) V_2O_5 + kieselgur = 33:67;
(iii) V_2O_5 + kieselgur = 45:55.

System II.

(i) $V_2O_5 + MoO_3$ + kieselgur = 28:14.4:57.6;
(ii) $V_2O_5 + MoO_3$ + kieselgur = 28:25.2:46.8;
(iii) $V_2O_5 + MoO_3$ + kieselgur = 36:14.4:49.6.

System III.

(i) $(V_2O_5 + MoO_3) + Co_3O_4$ + kieselgur = (28 + 14.4):2.7:54.9;
(ii) $(V_2O_5 + MoO_3) + Co_3O_4$ + kieselgur = (28 + 14.4):1.1:56.5;
(iii) $(V_2O_5 + MoO_3) + Co_3O_4$ + kieselgur = (28 + 14.4):4.2:53.4.

2. Magnetic Susceptibility Measurements

A *Gouy* balance was employed for the susceptibility measurements. The electromagnet consisted of four coils, each having 1500 turns of insulated copper wire, which were mounted on two parallel yokes of mild steel. The pole-pieces of the magnet were 50 mm. in diameter and were separated by an air gap of 35 mm. With a current of 6 amps passing through the coils, which was maintained constant by suitable rheostat arrangement, the field strength between the pole pieces was about 7350 oersteds.

The sample holder was a cylindrical flat-bottomed pyrex glass tube, 15 cm. long and 0.5 cm. inner diam. The catalyst samples were always packed to a mark 13 cm. from the bottom of the tube, since preliminary experiments indicated that the magnetic field at a height of 13 cm. from the centre of the magnet was practically negligible.

A narrow tubular heater, non-inductively wound, was introduced vertically between the pole-pieces for the control of the temperature of the sample during measurements. By controlling the current passing through the heater, it was possible to obtain a constancy of $\pm 1.5°$ in the temperature of the sample under investigation. At high temperatures, suitable arrangements were made for the cooling of the pole-pieces of the magnet.

The catalyst sample sized to — 100 and + 150 mesh, was added to the sample holder in small lots, packed uniformly by gentle tapping over prolonged periods. The magnetic susceptibility was measured at the following temperatures: 30°, 100°, 200°, 300° and 400° C, sufficient time being given at each temperature for the sample to attain thermal equilibrium. During the measurements, the field strength was maintained constant at 7350 oersteds in the air-gap between the pole-pieces. The field was calibrated using distilled water as the standard liquid.

The volume susceptibility was calculated from the usual equation. By dividing these values with the bulk density of the samples, the specific susceptibility (χ) was obtained. A correction was applied for the small dia-magnetism of the glass tube which served as the sample holder. Since the weight differences of the order of 5 to 10 mg. were usually involved in the present determinations, and since the 'chainomatic' balance employed could detect a difference of 0.1 mg., it is estimated that the results do not involve uncertainties greater than about 5%.

The results are plotted in figs. 1 to 4.

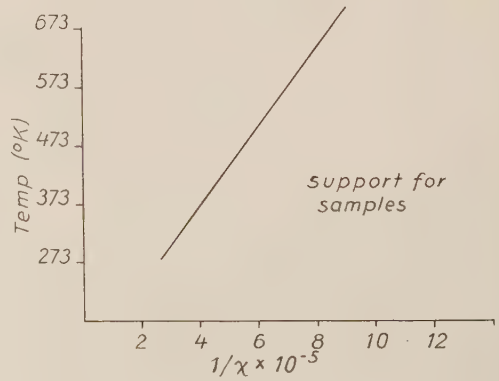


Fig. 1. Vide text

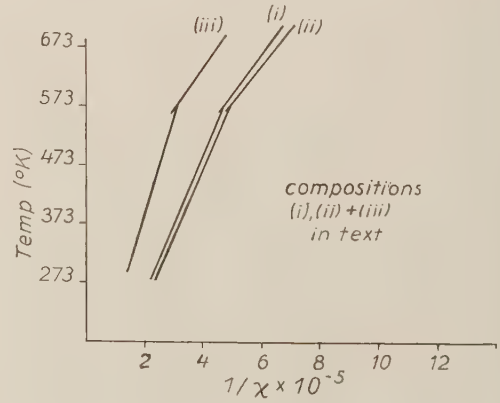


Fig. 2. Vide text

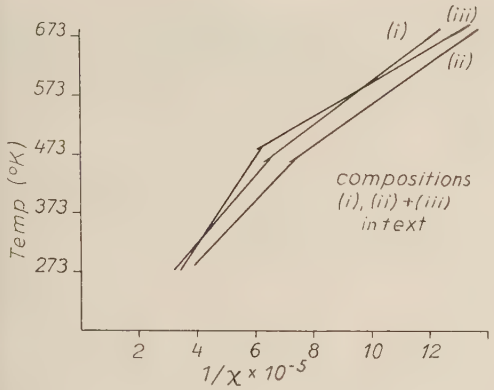


Fig. 3. Vide text

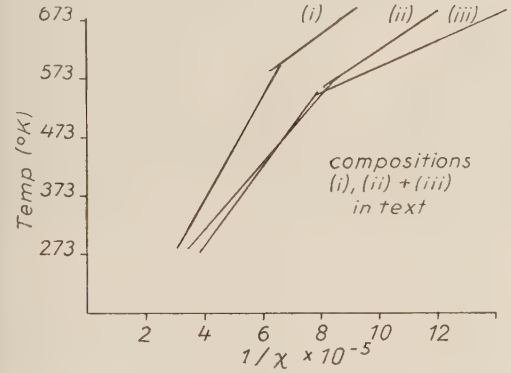


Fig. 4. Vide text

Discussion

It was noted that kieselgur employed as a support by *Venkatraman* (11) in catalyst preparation has appreciable para-magnetism, due perhaps to small quantities of impurities present. When reciprocal susceptibility is plotted against temperature (fig. 1), a straight line is obtained indicating that the *Curie-Weiss* law is applicable. It was also observed that the susceptibility of the support depended to a little extent upon the field strength. While it is possible to correct for the latter by the field difference method of *Knappwost* (12), the para-magnetism of kieselgur renders the calculation of absolute moments of the metal ions of the systems under consideration extremely difficult (2).

Nevertheless, the reciprocal magnetic susceptibility of the systems studied plotted as a function of temperature (figs. 2 to 4) are of significant interest. It may be noted that straight lines are obtained in all the cases; but these lines show sharp deflections at certain temperatures, indicating a sudden change in the constant of the *Curie-Weiss* law.

The results would have been more conclusive had the $\chi - 1/h$ diagrams been obtained and the respective corrections been applied. However, the possibility of the formation of Fe_{III} compounds is slight because (i) the temperatures employed are rather low for reactions to occur in the solid phase; (ii) the Fe impurity was extremely low. It has been mentioned that the kieselgur is "purified kieselgur". Kieselgur (B.D.H.) was treated with concentrated boiling nitric acid for a couple of hours, filtered, washed thoroughly with distilled water, dried overnight at 120° C. The resulting product was employed in catalyst preparation. When this sample of kieselgur was treated with hydrochloric acid, boiled and the liquid layer was tested with potassium ferrocyanide, hardly a trace of colour was noticed.

In view of these facts, and the results of fig. 1, which show no deflection for kieselgur alone, it does not seem unreasonable to attribute the deflections in systems studied to vanadium pentoxide + promoter oxides.

Table 1

System Studied	Temp. of deflection in l/χ vs. Temp.curves	Temp. of optimum catalytic activity
I. V_2O_5 + kieselgur	300°–325° C	465°–485° C
II. $V_2O_5 + MoO_3$ + kieselgur	200°–225° C	375°–400° C
III. $V_2O_5 + MoO_3 + Co_3O_4$ + kieselgur	about 300° C	425°–450° C

In table 1, the temperatures at which such deflections occur are compared with the temperatures of optimum catalytic activity of these systems taken from ref. (11). It will be observed from table 1 that the temperatures at which sudden changes in the magnetic properties of the catalyst systems occur are nearly 150° to 175° lower than those of optimum catalytic activity. In view of the researches of *Archer* and coworkers (3) and of *Wucher* (4), it seems probable that the magnetic susceptibility data of vanadium pentoxide systems under consideration indicate temperature of commencement of structural changes occuring in these systems. At higher temperatures, nearer the optimum these changes may be expected to have proceeded to a substantial extent, and may be responsible for the enhanced activity of the catalysts. Definite conclusions must however await further studies using simple systems and dia-magnetic supports.

Acknowledgements

The author wishes to record his deep sense of graditude to Prof. *S. K. Bhattacharyya*, *M. R. A. Rao* and *K. R. Krishnaswami* for their kind interest and suggestions. This work formed a part of the Ph. D. thesis submitted to the Bombay University.

Summary

The magnetic susceptibilities of certain vanadium pentoxide systems supported by kieselgur have been determined in the temperature interval 30° to 400° C. The plot of reciprocal susceptibility against temperature for all the systems studied indicates sudden deflections at temperatures which are about 150° lower than those of optimum catalytic activity. It has been suggested that these points may mark the temperatures of commencement of structural changes which may be responsible for the activity of these catalysts.

Zusammenfassung

Die magnetische Susceptibilität gewisser Vanadium-Pentoxyd-Systeme mit Kieselgur als Träger wurden im Temperaturintervall zwischen 30 und 400° C bestimmt. Die Auftragung der reziproken Susceptibilität gegen die Temperatur zeigt für alle untersuchten Systeme plötzliche Knicke bei Temperaturen, die etwa 150° niedriger liegen als die optimale katalytische Aktivität. Es wird vermutet, daß diese Knickpunkte die Temperaturen des Beginns von Strukturänderungen zeigen, die für die Aktivität dieser Katalysatoren verantwortlich sind.

References

1) *Selwood, P. W.*, Advances in Catalysis, vol. III, p. 27 (New York 1951). Catalysis, vol. I, p. 353 (New York 1954). Magnetochemistry, 2nd ed. (New York 1956).

2) *Selwood, P. W.* and *L. Lyon*, Disc. Farad. Soc. **8**, 222 (1950).

3) *Archer, M. S., D. S. P. Roebuck* and *F. J. Witbyh*, Nature **174**, 754 (1954).

4) *Wucher J.*, Compt. rend. **241**, 288 (1955).

5) *Burdese, A.*, Ann. chim. **47**, 785 797, (1957).

6) *French, C. M.* and *J. P. Howard*, Trans. Farad. Soc. **52**, 712 (1956).

7) *Hedvall, J. A.*, J. Phys. Chem. **46**, 841 (1942).

8) *Hüttig, G. F.*, Kolloid-Z. **97**, 281 (1941); ibid. **98**, 263 (1942); ibid. **99**, 262 (1942). Disc. Farad. Soc. **8**, 215 (1950).

9) *Kiprianov, G. I.* and *F. T. Shostak*, Chem. Abs. **36**, 2569 (1942).

10) *Craver, A. E.*, U.S. Patents 1, 636, 857 (1927).

11) *Venkatraman, N.*, Thesis, Indian Inst. Sci. (1950).

12) *Knappwost, A.*, Z. Elektrochem. **59**, 561 (1955).; Naturwiss. **42**, 175 (1955).

From the Laboratory of Physical Chemistry, Faculty of Science, and Department of Applied Biochemistry, "Andrija Štampar" School of Public Health, Faculty of Medicine, University of Zagreb, Zagreb, Croatia (Yugoslavia)

Determination of Size of Small Particles by Light Scattering. Experiments on Ludox Colloidal Silica[1])

By Gj. Deželić and J. P. Kratohvil[2])

With 7 figures and 10 tables

(Received December 17, 1959)

Introduction

In recent years Ludox colloidal silica (manufactured by E. I. du Pont de Nemours & Co., Grasselli Chemicals Department, Wilmington, Delaware, U.S.A.) has been very often used for absolute calibration of light scattering instruments. Several authors have investigated in some detail the suitability of Ludox for calibration purposes and the reliability of the calibration constants obtained by use of Ludox as a calibrating medium (1–13). In this respect the papers of *Goring* et al. (13), *Maron* and *Lou* (7), *Kraut* and *Dandliker* (10), and *Mommaerts* (4) should be particulary mentioned. *Goring* et al. and *Maron* and *Lou* have elaborated the special procedures for calibration with Ludox, which are now in almost universal use.

All these studies, and especially those last mentioned, have shown that Ludox sol could be accepted as a suitable and reliable medium for calibration of light scattering photometers.

However, in spite of this there is no detailed and extensive investigation of Ludox sol in respect to the general light scattering properties, the study of particle sizes and the correlation with existing theories of light scattering.

In this communication the results of an extensive examination of several samples of Ludox solution, using light transmission and angular scattering methods, are represented. In view of the widespread use of Ludox in light scattering technique we believe such a report to be of interest. Since these investigations inevitably have some bearings

[1]) Contribution No. 84 from the Laboratory of Physical Chemistry.

[2]) Present address: Division of Applied Biology, National Research Council, Ottawa, Canada (post-doctorate fellow for 1959/60).

on the use of Ludox sols for the absolute calibration of light scattering photometers, we discuss in the last paragraph some practical consequences of our results. A paper following the present paper describes the results of electron microscopy of Ludox.

An excellent review of the general properties of colloidal silica was given by *Iler* (14).

Definitions and Formulae

Since electron microscopy (12, 14, 41) showed that the particles in Ludox sol could be roughly approximated by spherical shape, all theoretical evaluations are those valid for spheres.

In the theory of light scattering by spherical particles (see for example ref. (15)], the usual practice is to define the scattering coefficient K as the ratio between the scattering cross section and the geometric cross section. K is a pure number and a function of the relative diameter α and the relative index of refraction m only. Here $\alpha = \pi D/\lambda$, where D is the diameter of the spherical particle, λ the wavelength of light in the scattering medium. The relative index of refraction m is the ratio of the refractive index of the sphere to that of the surrounding medium. The scattering cross section R is defined as the total energy scattered by one sphere per unit intensity of the incident light beam and has the dimension of an area:

$$R = \frac{\pi}{4} D^2 K . \qquad [1]$$

In the case of m close to 1 and $\alpha \ll 1$ (in practice for $D < \lambda/10$) K is defined after the *Rayleigh* theory (16) as

$$K = \frac{32}{27} (m - 1)^2 \alpha^4 . \qquad [2]$$

If a light beam passes a solution containing scattering particles the primary intensity is diminished following the expression

$$\ln \frac{I_0}{I} = \tau l , \qquad [3]$$

where I_0 and I are the intensities of the incident and outgoing beams, respectively, τ is the apparent absorption coefficient or turbidity and l is the optical path length.

The turbidity is equal to the total scattered radiation per unit volume, thus

$$\tau = NR , \qquad [4]$$

where N is the number of spheres per unit volume.

From [1] and [4] it follows

$$\tau = \frac{\pi}{4} D^2 NK . \qquad [5]$$

N can be evaluated from the volume fraction of scattering spheres φ, or more conveniently from the concentration c (in grams of substance per gram of solution):

$$N = 6\,\varphi/\pi D^3 = \frac{6}{\pi D^3} \cdot \frac{\varrho_1}{\varrho_2} c . \qquad [6]$$

ϱ_1 and ϱ_2 are the densities of the solution and of the spheres, respectively.

From [5] and [6] it follows

$$\tau/c = \frac{3\,\varrho_1 K}{2\,\varrho_2 D} . \qquad [7]$$

In the experimental determination of τ/c at finite concentrations the effect of secondary and multiple scattering causes a deviation from the theoretical value, so all experimental results have to be extrapolated to zero concentration. The resulting ratio is named specific turbidity (15) and denotated by $(\tau/c)_0$.

Inserting the expression [2] in [7] one has

$$(\tau/c)_0 = \frac{16\,\pi^4\,\varrho_1}{9\,\lambda^4\,\varrho_2} (m - 1)^2 D^3 \qquad [8]$$

which is the final formula for calculating the diameter of spheres from the specific turbidity if the particle size is small compared to the wavelength.

Eq. [8] can be written in another form:

$$(\tau/c)_0 = \frac{32\,\pi^3}{3 N_A \lambda_0^4} n_0^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 M , \qquad [9]$$

where N_A is the *Avogadro*'s number, M the molecular (particle) weight, n_0 the refractive index of the solvent, and dn/dc the refractive index increment. Expression [9] is the customary formula in light scattering work with polymers (18).

Fig. 1 shows the dependence of $(\tau/c)_0$ versus α calculated from the eq. [8], assuming $\varrho_1 = \varrho_2$ and taking $m = 1.10$ and $\lambda = 409.4$ mμ (this is the wavelength of the green mercury line in pure water at 25.0° C, corresponding to 546.1 mμ in vacuo). For the

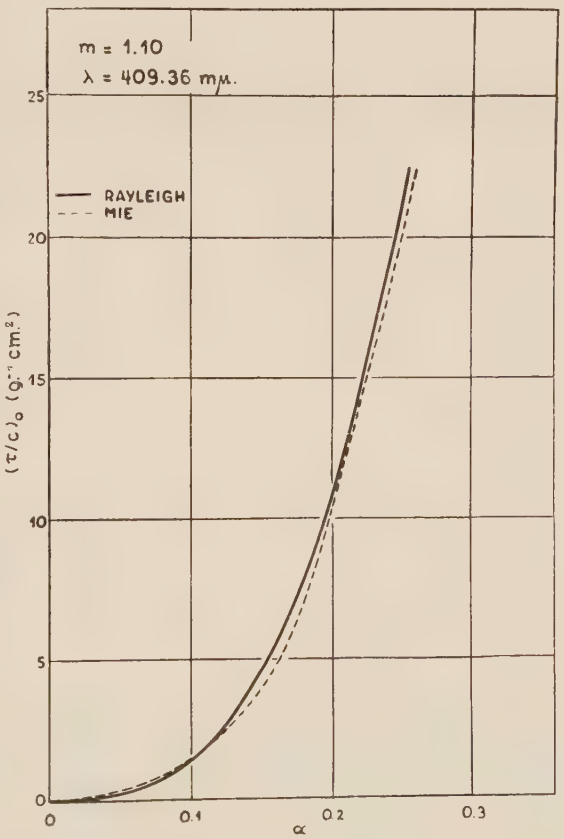


Fig. 1. Specific turbidity from *Rayleigh* and *Mie* theory versus α, calculated for $\varrho_1 = \varrho_2$, $m = 1.10$ and $\lambda = 409.4$ mμ

sake of comparison the plot of $(\tau/c)_0$ versus α calculated from the *Mie* theory for the same conditions is given. The data of *Heller* and *Pangonis* are used (15), and a number of $(\tau/c)_0$ values is calculated by *Newton*'s method of polynomial interpolation (17). The agreement between the two theories for small values of α is good.

The particle size can be evaluated also from the intensity of the angularly scattered light. In the *Rayleigh-Gans* theory (19), which is also valid for m close to 1, the intensity J_ϑ of light scattered by a single particle in direction of ϑ (ϑ is the angle between the direction of observation and the direction of the primary beam) is equal to

$$J_\vartheta = \frac{k^4 V^2 (m-1)^2}{8\pi^2 r^2} J_0 \cdot [G(u)]^2 \cdot (1 + \cos^2\vartheta) \quad [10]$$

where $k = 2\pi/\lambda$, $V = \pi D^3/6$, $u = 2\alpha \sin\vartheta/2$, J_0 is the intensity of the unpolarized incident beam and r is the distance between the scatterer and observer. The function $G(u)$ is defined as

$$G(u) = \frac{3}{u^3} (\sin u - u \cdot \cos u) .$$

$[G(u)]^2 = P(u)$ is the well known particle scattering factor (20) (in above form valid for spheres).

Eq. [10] can be written in another form:

$$J_\vartheta r^2/J_0 = \frac{\lambda^2 \alpha^6}{18\pi^2} (m-1)^2 \cdot [G(u)]^2 \cdot (1 + \cos^2\vartheta) . \quad [11]$$

For $\vartheta = 90°$, $u = \alpha\sqrt{2}$ and [11] becomes

$$J_{90} r^2/J_0 = \frac{\lambda^2 \alpha^6}{18\pi^2} (m-1)^2 \cdot [G(u)]^2 . \quad [11a]$$

Let I_0 be the intensity, per unit solid angle, of the incident beam, and I_ϑ the intensity, per unit solid angle, of the beam scattered by unit volume of a scattering system in the direction of ϑ (21). Then we have

$$I_\vartheta/I_0 = N J_\vartheta r^2/J_0 , \quad [12]$$

where N has the same meaning as before.

Using [12] and [6] it follows

$$I_\vartheta/I_0 c = \frac{6}{\pi D^3} \cdot \frac{\varrho_1}{\varrho_2} \cdot \frac{J_\vartheta r^2}{J_0} = \frac{6\pi^2}{\lambda^3\alpha^3} \cdot \frac{\varrho_1}{\varrho_2} \cdot \frac{J_\vartheta r^2}{J_0} . \quad [13]$$

Finally from [11] and [13] one has

$$I_\vartheta/I_0 c = \frac{\alpha^3}{3\lambda} \cdot \frac{\varrho_1}{\varrho_2} (m-1)^2 \cdot [G(u)]^2 \cdot (1 + \cos^2\vartheta) . \quad [14]$$

For $\vartheta = 90°$

$$I_{90}/I_0 c = \frac{\alpha^3}{3\lambda} \cdot \frac{\varrho_1}{\varrho_2} (m-1)^2 \cdot [G(u)]^2 . \quad [14a]$$

In experimental work the values of $I_{90}/I_0 c$ must be extrapolated to zero concentration as before with specific turbidity. The extrapolated quantity is denoted as $(I_{90}/I_0 c)_0$ and named the specific intensity of light scattered at 90° per unit intensity of incident unpolarized light per unit solid angle, or shortly "specific intensity".

Table 1 gives a comparison between the theoretical values of $(I_{90}/I_0 c)_0$ calculated from the *Rayleigh-Gans* equation and from the tabulated *Mie* functions (22). These values are calculated for $\varrho_1 = \varrho_2$, $m = 1.10$ and $\lambda_0 = 546.1$ mμ. The $G(u)$ values are taken from the book of *van de Hulst* (23). The values from the *Mie* theory are calculated in the same way as in the paper of *Heller, Nakagaki* and *Wallach* (21). The starred values are obtained by graphical interpolation, and with regard to the rather unprecise procedure of their determination, the agreement between both data is good for $\alpha < 0.80$. These data were used for the evaluation of particle diameters from angular scattering measurements.

Table 1

The specific intensities $(I_{90}/I_0 c)_0$ for $\varrho_1 = \varrho_2$, $m = 1.10$ and $\lambda_0 = 546.1$ mμ

u	α	$(I_{90}/I_0 c)_0$ *Rayleigh-Gans* theory	*Mie* theory
0.2	0.141	0.226	0.180*
	0.200	0.543*	0.6192
0.4	0.283	1.791	1.78*
	0.400	4.80*	4.781
0.6	0.424	5.76	5.75*
0.8	0.566	12.99	13.0*
	0.600	15.3*	15.124
1.0	0.707	23.4	23.4*
	0.800	32.0*	32.55
1.2	0.849	37.2	38.0*
1.4	0.990	52.6	54.0*
	1.000	54.1*	55.53
1.6	1.132	69.4	72.2*
	1.200	77.4*	80.09
1.8	1.273	85.0	88.6*
	1.400	97.2*	100.67
2.0	1.414	98.1	101.5*
	1.600		111.99

Experimental

Material

Four samples of Ludox sol of various age were used. Three of them were from specially selected lots distributed to many laboratories for use as calibrating medium in light scattering measurements. The fourth sample was a technical one and commercially available.

The samples consist of a nearly 30% solution of colloidal silica in water with a negligible content of free alkali and other electrolytes. Some relevant data, including those concerning age, about these samples have been collected mainly from Du Pont specifications and listed in table 2 (D_n and D_w are the number and weight average diameters from electron microscopy, and D_{LS} is the weight average diameter from light scattering).

It was found essential for light scattering work to centrifuge the stock solutions of Ludox. This was performed in an International Refrigerated Centrifuge Model PR-1 with the high speed attachment at 18,000 × G for 90 minutes. During that time 5–10% of solid separated at the bottom. The upper portion of the centrifugate was taken for further work.

The diluted solutions of Ludox used for light scattering measurements contained 0.05 moles/l. of sodium chloride. Our experience agrees with *Goring* et al. (13) that the Ludox solutions diluted with sodium chloride solution (to maintain the ionic strength constant) are more stable than those diluted with water.

The solutions were filtered through Selas 03 filter candles in order to be cleaned from dust and coarse aggregates. The concentrations were determined gravimetrically by evaporation and drying at 110° C to constant weight. The results were corrected for the

Table 2

Sample	Manufacturer's code	Production date	Age before use (years)	D_n	D_w (in mμ)	D_{LS}
Ludox I	GC–2997–18	late 1951 or early 1952	$6^1/_2$–7	16.9	18.8	17.1
Ludox II	Doty*)		probably 6–7			
Ludox III	GC–3413–85	early 1956	$2^1/_2$–3			12–14
Ludox IV	HS-technical	current production	used immediately upon receipt			

*) Kindly supplied by Prof. *P. Doty*, Harvard University, Cambridge, Massachusetts, U.S.A.

content of sodium chloride added. Neglecting the electrolyte content of the original Ludox sol (less than 0.4%), the concentration represents the content of SiO_2 in the solution. The concentration is expressed in g.cm.$^{-3}$ and can be used in calculations instead of g. per g. of solution, because both lie in the range of the experimental error.

Benzene and toluene, used for calibration of the light scattering photometer, were of reagent grade purity and two or three times distilled over sodium. The last distillate was collected directly into the light scattering cell. The examination at low angles showed that no dust was present.

Experimental Techniques

a) Refractive index increment. The refractive index differences (Δn) were measured by means of a *Rayleigh-Haber-Löwe* interferometer manufactured by *Zeiss* using the procedure described previously (24). Δn was always measured between two solutions with relatively small difference in concentration to avoid the shifts of interference bands. For these experiments five or six dilutions of Ludox were used in the whole range of 0–5%, the differences between two subsequent dilutions were about 0.5–1%. The measurements were performed at room temperatures (23 $\pm$ 2° C), with the temperature of the interferometric bath kept constant within $\pm$ 0.02°.

b) Transmission measurements. Turbidity from transmission data was obtained by using a *Beckman* Model *DU* spectrophotometer. Usually cells with 10 cm. path length were used. The cell walls were blackened and circular light stops (5 mm. in diameter) before and after the cell were inserted to avoid errors due to stray and secondary scattered light. This modification does not eliminate all errors completely (25), but for particles of small diameter (20–30 mμ) the deviation from exact value is negligible.

For accurate work it was necessary to match the cells from time to time, usually before a series of experiments. In working with Ludox one must pay great attention to careful cleaning of cells because of the very easy formation of whiskers and insoluble silica aggregates.

c) Angular scattering. For angular light scattering measurements an *Oster-Aminco* light scattering photometer (manufactured by American Instrument Company, Silver Spring, Maryland, U.S.A.) was used (26). For additional stabilization of the mercury AH-4 lamp an electromagnetic stabilizer (manufactured by "Institut za elektrozveze", Ljubljana, Yugoslavia) was inserted in the circuit.

Cells used were the semioctagonal cells by Hellma GmbH, Müllheim/Baden, Germany, cylindrical cells by *Aminco*, and self-made *Erlenmeyer*-shaped conical cells after *Zimm* (27), inserted into a normal cylindrical cell filled with water.

The measurements were performed at the constant sensitivity of the apparatus, i. e. the voltage on the photomultiplier dynodes was adjusted in such a way as to secure the galvanometer deflection at 0° goniometer position with particular wavelength, slits and neutral filter to have always the same value.

All measurements were made at room temperature (23 $\pm$ 3° C).

Results

a) Refractive index increments. The results of our measurements on Ludox are shown in table 3.

Table 3

Refractive index increments of Ludox (T = 23 $\pm$ 2° C)

λ_0 (mμ)	dn/dc (g.$^{-1}$ cm.^{3}) diluted with NaCl (0.05 M)	diluted with water
578	0.0585	0.0606
546	0.0587	0.0608
436	0.0592	0.0620

We did not note any appreciable difference between samples of different age. As illustrated in table 3, the increments for dilutions with water are a little greater than those containing sodium chloride. The percent standard deviations of these results are less than $\pm$ 1%. The values of dn/dc for other wavelengths are obtained by interpolation or extrapolation, assuming the linear dependence of dn/dc versus λ_0 (this is obviously the first approximation only).

From the refractive index increments it is possible to evaluate the relative refractive index m (28).

$$m = n/n_0 \qquad [15]$$

where n ist the refractive index of the colloidal sphere and n_0 the refractive index of the surrounding medium. In dilute solutions n_0 can be approximated with the refractive index of pure solvent, and n can be calculated from

$$n - \frac{dn}{dc} \cdot \frac{\varrho_2}{\varrho_1} + n_0 \,. \qquad [16]$$

For Ludox $\varrho_2 = 2.279$ g.cm.$^{-3}$ (Du Pont specifications) and using $\varrho_1 = 0.9971$ g.cm.$^{-3}$ (water at 25.0° C) one has $\varrho_2/\varrho_1 = 2.286$.

The calculated values of m for Ludox solutions in 0.05 M sodium chloride are given in table 4.

Table 4

Values of the relative refractive indices m for Ludox particles in solutions of 0.05 M NaCl for various wavelengths

λ_0 (mμ)	n_0	dn/dc (g.$^{-1}$ cm.^{3})	m
578	1.333	0.0585	1.100
546	1.334	0.0587	1.100
436	1.340	0.0592	1.101
405	1.343	0.0593*)	1.101
366	1.347	0.0595*)	1.101

*) Extrapolated values.

Here the n_0 values are the refractive indices of 0.05 M sodium chloride solution evaluated from *Kruis* data (29) of Δn versus c assuming that diluted sodium chloride solutions have the same dispersion as water.

For Ludox diluted with water the m values are only 0.5% higher than for dilutions with sodium chloride.

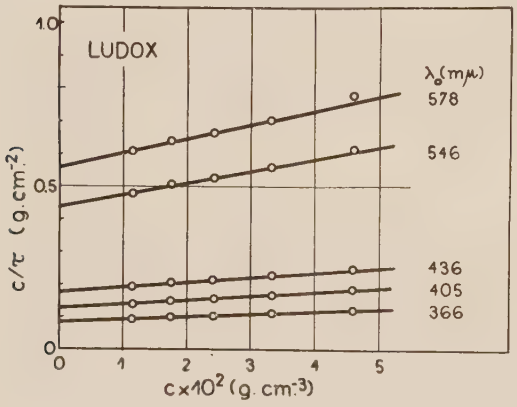


Fig. 2. A typical plot of c/τ versus c for Ludox at various wavelengths

b) Transmission measurements. Although we needed $(\tau/c)_0$ values in evaluation of transmission data, the results were plotted as c/τ versus c and $(c/\tau)_0$ values obtained by least squares method. The percent standard deviations were usually 1–2%. The plots of τ/c versus c were curved and extrapolation more difficult. On the contrary, the relationship between c/τ and c was linear (fig. 2). The linearity was retained up to 10% of Ludox.

From the values of $(\tau/c)_0$ the diameter D of particles could be calculated using eq. [8] or determined graphically from fig. 1. In eq. [8] the quantity $(16\ \pi^4/9\ \lambda^4) \cdot (\varrho_1/\varrho_2) \cdot (m-1)^2$ is a constant for a given wavelength and is denoted by a. So we have

$$(\tau/c)_0 = a D^3 . \qquad [8a]$$

The plot in fig. 1 was made for the special case $\varrho_1 = \varrho_2$ and $\lambda_0 = 546.1$ mμ, the so-called "standard conditions" (15). To obtain the value $(\tau/c)_{0,s}$ in standard conditions from a measured quantity $(\tau/c)_0$, it is necessary to make the following calculation:

$$(\tau/c)_{0,s} = (\tau/c)_0 \cdot (\varrho_2/\varrho_1) \cdot (\lambda_0/\lambda_{0,s}) \qquad [17]$$

where index s denotes the standard value. In table 5 the results for one of Ludox samples are collected. D_R (*Rayleigh* diameters) are calculated from eq. [8a] and D_M (*Mie* diameters) are obtained by graphical interpolation.

The influence of the cell length on the turbidity value was also studied and the results represented in fig. 3. The curves are similar to those obtained on dextran of extremely high molecular weights (about 10^9) (30). The τ-values measured without light stops and with unblackened cells were a little lower (the difference was up to 5%) than those obtained with inserted stops and blackened cells. Thus it seems that the best way to obtain correct turbidities and to eliminate secondary scattering and „corona"

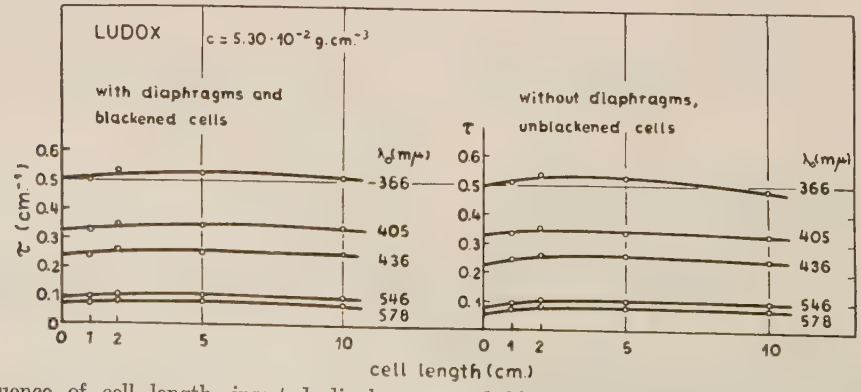


Fig. 3. Influence of cell length, inserted diaphragms and blackening of cells on the turbidity of Ludox

Table 5

Diameters of Ludox particles after *Rayleigh* and *Mie* theory evaluated from transmission measurements (Ludox in 0.05 M NaCl)

$\varrho_2/\varrho_1 = 2.286$

λ_0 (mμ)	λ (mμ)	m	$a \cdot 10^{-17}$ (cm.$^{-4}$)	$(\tau/c)_0$ (g.$^{-1}$cm.^{2})	D_R (mμ)	$(\lambda_0/\lambda_{0,s})$	$(\tau/c)_{0,s}$	α	D_M (mμ)
578.0	433.6	1.100	2.150	1.80	20.3	1.059	4.35	0.156	21.5
546.1	409.4	1.100	2.706	2.29	20.4	1.000	5.24	0.166	21.6
435.8	325.2	1.101	6.860	5.81	20.4	0.799	10.62	0.202	20.9
404.7	301.3	1.101	9.314	7.94	20.4	0.742	13.48	0.216	20.7
365.5	271.3	1.101	14.16	12.20	20.5	0.670	18.70	0.243	21.0

effect (25) is to work with blackened 10 cm. cells and circular stops.

The plots log τ versus log λ_0 for constant c gave always excellent straight lines with slope close to 4. The straightness was evident in a region from 300 to 800 mμ wavelength. To obtain the correct slope the turbidities at each wavelength had to be divided with the factor $n_0^2(dn/dc)^2$ (following the expression [9]). It was observed that the slope was always $\leq$ 4. If Ludox particles were sufficiently small (up to 20 mμ in diameter) the slope was 4 and $\lambda_0^4\,\tau/(dn/dc)^2 n_0^2$ should be constant, as shown in fig. 4.

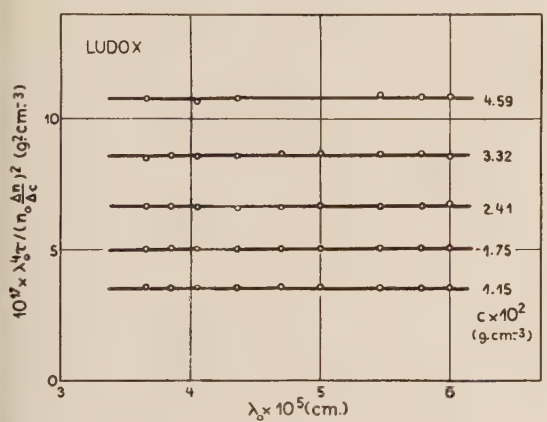


Fig. 4. Plot of $\lambda_0^4\,\tau/n_0^2\,(dn/dc)^2$ versus λ_0 for Ludox

It is an interesting fact, noted also by *Goring* et al. (13), that the $(\tau/c)_0$ values measured in 0.05 *M* sodium chloride solution and for those in water are very different. The $(\tau/c)_0$ value for water dilutions is always smaller than the corresponding value for sodium chloride dilutions. Table 6 illustrates this behaviour for one sample of Ludox. The calculated diameters are also included.

c) Angular scattering. To determine the particle size from angular scattering it was necessary to calibrate the apparatus. It seemed that the best way toward this aim was to use a perfect *Rayleigh* scatterer, e. g. benzene or toluene, and to follow the method of *Tabibian* and *Heller* (31). It follows from eq. [8] and [14] for a *Rayleigh* scatterer [$G(0) = 1$] that the theoretical value of the ratio [18] is a constant.

$$\frac{(\tau/c)_0}{(I_{90}/I_0 c)_0} = \tau\, I_0/I_{90} = 16\,\pi/3 = 16.75\,. \qquad [18]$$

Using a pure liquid with a known τ-value and measuring I'_{90} (with I' we denote the galvanometer reading) it is possible to obtain the calibration constant C':

$$C' = (\tau/I'_{90})_0 = \frac{(\tau/c)_0}{(I'_{90}/c)_0} \qquad [19]$$

(here I'_{90} must always be measured at the constant sensitivity of the apparatus). It follows from [18] and [19]

$$(I_{90}/I_0 c)_0 = \frac{C'}{16.75}\,(I'_{90}/c)_0 = C\,(I'_{90}/c)_0 \qquad [20]$$

where C is named the "instrument constant" (31).

In our work the calibration was performed by using pure benzene, toluene and a standard solution of Cornell polystyrene in toluene[1]) which is not a *Rayleigh* scatterer,

[1]) Kindly supplied by Prof. *P. Debye*, Cornell University, Ithaca, New York, U.S.A.

Table 6

Comparison of data for Ludox diluted with water and with 0.05 M NaCl

λ_0 (mμ)	m	dilution with water $a \cdot 10^{-17}$ (cm.$^{-4}$)	dilution with water $(\tau/c)_0$ (g.$^{-1}$ cm.^{2})	D_R (mμ)	dilution with NaCl $(\tau/c)_0$ (g.$^{-1}$ cm.^{2})	dilution with NaCl D_R (mμ)
578	1.104	2.326	1.64	19.2	2.67	23.2
546	1.104	2.927	1.98	18.9	3.27	22.9
436	1.106	7.632	5.16	19.0	7.94	22.6
405	1.106	10.36	6.80	18.7	10.40	22.4
366	1.106	15.75	10.54	18.9	16.98	22.9

but has a known τ-value. The turbidities used were as follows:

	τ (cm.$^{-1}$) $\times 10^4$ 546 mμ	436 mμ
benzene	2.76	8.00
toluene	3.20	10.10
0.5% Cornell polystyrene in toluene (excess turbidity)	13.65	34.9

[that are the average values as listed in ref. (32); see also a subsequent publication of the present authors (33)].

The galvanometer readings I'_{90} had to be multiplied with the refractive index correction and the volume correction (33) in order to refer the values to water.

To obtain the particle diameters by graphical interpolation of the data in table 1 it is necessary to standardize the specific intensity in the same way as it was done in the evaluation of transmission data, i. e.

$$(I_{90}/I_0c)_{0,s} = (I_{90}/I_0c)_0 \cdot (\varrho_2/\varrho_1) \cdot (\lambda_0/\lambda_{0,s}) \quad [21]$$

The I'_{90} values were used to make the ratios c/I'_{90} and plot them versus c for several wavelengths. The extrapolation to $c = 0$ was done with a percent standard deviation of 2–7%, but sometimes it was even greater because of the rather poor stabilization of the *Oster-Aminco* instrument. A typical plot is represented in fig. 5. A slight curvature of the lines at shorter wavelengths could be detected.

An example of the calculation of particle diameter from I'_{90} values is given in table 7.

These results are in very good agreement with the diameters evaluated from the electron microscopy (see the following paper in this Journal, where the complete set of particle diameter determinations for all samples of Ludox is listed). Unfortunately, it was not possible to compare the values for other wavelengths because only turbidity values of the calibrating liquids for 546 and 436 mμ were available.

The dissymmetries $z = (I'_{45}/I'_{135})$ are small and decreasing with increasing concentration. At high concentrations they are smaller than unity, an effect that can be attributed to secondary scattering and the dilution

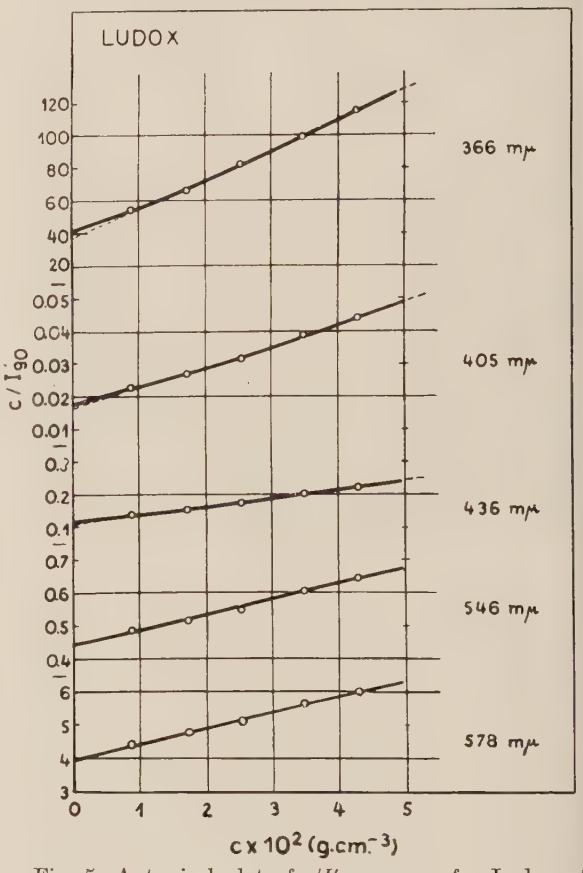


Fig. 5. A typical plot of c/I'_{90} versus c for Ludox at various wavelengths

effect (30). Although the scattering envelope is rather symmetric the limiting dissymmetries z_0 are too high for the actual size of particles. This can be due to the insufficient removing of aggregates from the solution, but it has not a greater influence on the results. That the dissymmetries depend

Table 7

Particle diameters of Ludox (in 0.05 M NaCl) solution from I'_{90} measurements compared with transmission data

λ_0 (mμ)	$(I'_{90}/c)_0$	C	$(I_{90}/I_0c)_{0,s}$	α_R	angular scattering D_R (mμ)	α_M	D_M (mμ)	transmission D_R (mμ)	D_M (mμ)
a) $(I'_{90}/c)_0$ calculated by the method of least squares									
546	2.30	0.0746	0.392	0.178	23.2	0.175	22.8	22.6	23.6
436	9.06	0.0490	0.810	0.229	23.7	0.218	22.6	22.1	22.4
b) $(I'_{90}/c)_0$ estimated from slightly curved lines									
546	2.26		0.386	0.176	22.9	0.174	22.7		
436	8.48		0.758	0.225	23.2	0.214	22.2		

strongly on the presence of aggregates is shown in table 8 where the z-values for an approximately 5% uncentrifugated and centrifugated Ludox solution are compared. These findings were confirmed by means of electron microscopy (41).

Table 8

The dissymmetries z for an uncentrifugated and a centrifugated Ludox sample (in 0.05 M NaCl, $c \approx 5\%$)

λ_0 (mμ)	578	546	436	405	366
uncentrifugated	1.09	1.09	1.09	1.04	1.04
centrifugated	1.04	1.05	1.05	1.02	1.01

The depolarizations $\varrho_u = I'_{90,H}/I'_{90,V}$ extrapolated to $c = 0$ are small as might be expected for spheres of these dimensions (table 9). Here index u denotes the unpolarized incident beam and indices H and V denote the horizontal and the vertical component of scattered light, respectively. The intensity ratio is corrected for difference between the sensitivity of the photomultiplier for vertically and horizontally polarized light.

Table 9

Depolarizations for Ludox (in 0.05 M NaCl)

λ_0 (mμ)	578	546	436	405	366
$\varrho_{u,0}$	0.0002	0.0023	0.0053	0.0085	—

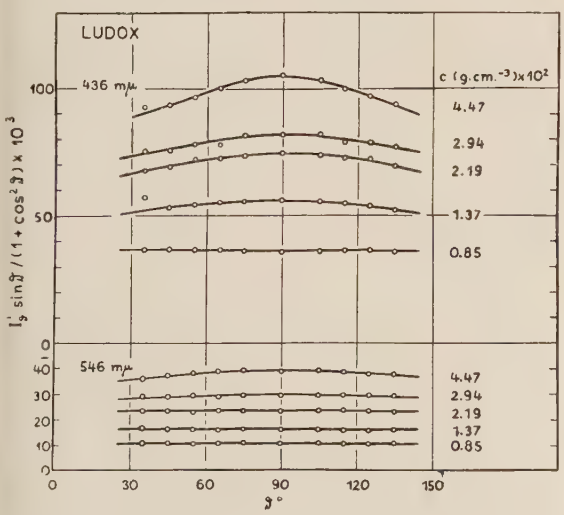


Fig. 6. Normalized I'_ϑ values versus ϑ for Ludox

Fig. 6 shows the angular distribution of scattered light represented as normalized I'_ϑ values versus angle ϑ. The measured I'_ϑ values had to be corrected for the volume seen by the detector (by multiplying with $\sin\vartheta$). Normalization of the corrected values was performed by dividing with the factor $(1 + \cos^2\vartheta)$ (*Rayleigh* scatterer). From this plot one sees only a weak assymmetry of curves, but the intensities for angles far from 90° are diminished. The effect is also strongly dependent on the light path length. This could be shown by placing the conical cells (of short path length) filled with Ludox into the normal cylindrical cell filled with water. In that case the normalized lines I'_ϑ versus ϑ were much less curved.

d) Calibration of the Oster-Aminco light scattering photometer with Ludox. From our results (Section b and c) is is possible to evaluate the calibration constants supposing that Ludox is approximately a perfect *Rayleigh* scatterer.

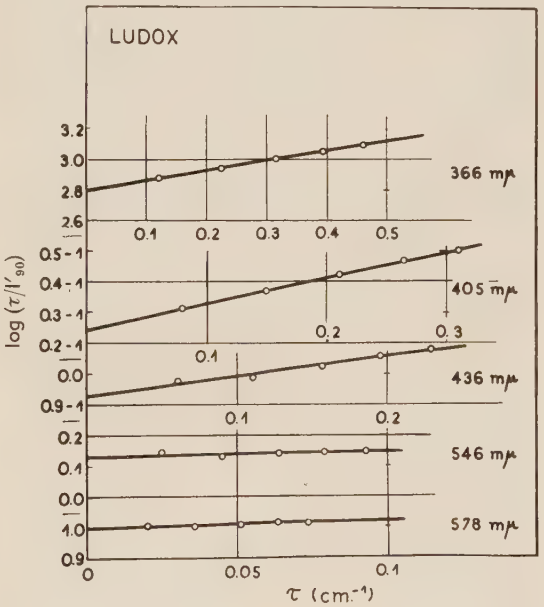


Fig. 7. Plot of $\log(\tau/I'_{90})$ versus τ for Ludox at various wavelengths

We made a comparison between the calibration methods of *Goring* et al. (13) and *Maron* and *Lou* (7) and came to somewhat different results. The method of *Goring* consists in making the ratio $(c/I'_{90})_0/(c/\tau)_0 = C'$, which is a constant for given wavelength and constant sensitivity of apparatus (*Goring* defined his constant as $1/C'$). Multiplying the I'_{90} values with C' one obtains the corresponding turbidity.

In the method of *Maron* and *Lou* there exists the following relationship between τ and I'_{90}:

$$\log(\tau/I'_{90}) = k_1 + k_2\tau \qquad [22]$$

(k_1 and k_2 are constants). Plotting $\log(\tau/I'_{90})$ versus τ a straight line should be obtained.

Table 10

The calibration constants obtained with Ludox (in 0.05 M NaCl). Comparison of the methods of *Goring* et al. (C'_G) and *Maron* and *Lou* (C'_M)

λ_0 (mμ)	$(c/\tau)_0$	% error	$(c/I'_{90})_0$	% error	C'_G	% error	$(\tau/I'_{90})_0 = C'_M$	% error
578	0.398 ± 0.0086	2.16	3.95 ± 0.105	2.66	9.92 ± 0.34	3.42	9.91 ± 0.10	1.10
546	0.322 ± 0.0060	1.88	0.434 ± 0.0090	2.07	1.348 ± 0.037	2.80	1.353 ± 0.026	1.92
436	0.1344 ± 0.0043	3.19	0.1103 ± 0.0076	6.90	0.821 ± 0.062	7.61	0.846 ± 0.020	2.36
405	0.1004 ± 0.0017	1.71	0.01612 ± 0.00098	6.06	0.1606 ± 0.0101	6.30	0.1757 ± 0.0036	2.05
366	0.0663 ± 0.0012	1.83	37.1 ± 1.20	3.23	560 ± 21	3.71	628 ± 14	2.23

This is a consequence of the so-called "attenuation effect" (10). If $\tau \to 0$, which is the case in all extrapolations to zero concentration, $\log(\tau/I'_{90})$ remains constant and $(\tau/I'_{90})_0 = C' = k_1$. Fig. 7 shows that expression [22] is met with in our experiments as well.

In Table 10 the results for a sample of Ludox and the calibration constants obtained by the two methods are represented. The errors are the standard deviations of intercept of straight lines calculated by the method of least squares.

The C'_G values, especially for shorter wavelengths, were always smaller than the C'_M values (here indices G and M denote the methods of *Goring* et al. and *Maron* and *Lou*, respectively). If the slight curvature (fig. 5) was taken into account the C'_G values were more close to C'_M values. On the other hand, the C'_M values were in good agreement with the C' values obtained with pure liquids and Cornell polystyrene (see also Section *c*).

Discussion

It is known that for the determinations of particle size by light scattering it is of great importance to measure the refractive index increment with an accuracy better than 1%. Two groups of authors measured *dn/dc* for Ludox, but their results differ considerably. *Alexander* and *Iler* (34) found a value of 0.076 g.$^{-1}$ cm.^{3} at 27° C and $\lambda_0 = 546$ mμ, while *Trap* and *Hermans* (8) had 0.066 g.$^{-1}$ cm.^{3} at 25° C for the same wavelength. The second value is surely better, but differs from our value for Ludox diluted with water for about 10%. Because our values of *dn/dc* of Ludox in 0.05 M sodium chloride solution used for the calculation of particle diameter lead to values in exceptionally good agreement with electron microgaphic diameters (see subsequent paper in this Journal) we believe that our values of *dn/dc* for aqueous solutions of Ludox are also much closer to real values. Nevertheless, it would be desirable to measure *dn/dc* for more wavelengths in order to improve the interpolation and extrapolation and the calculation of *m*.

The fact that the particle diameters are different if dilutions were undertaken with water or with dilute sodium chloride solutions finds its explanation in comparison with the behaviour of polyelectrolyte solutions. Ludox is a weak alkaline silica sol (p_H 8.5) with a low content of electrolyte (only about 0.4% from total content of solid, the free alkali prevailing). At this p_H value the particles adsorb hydroxyl ions and are negatively charged (35). This negative charge was really observed by the method of ultramicroscopic electrophoresis (36). Thus, the light scattering properties of Ludox can be explained in the same way as was done for other colloidal electrolytes.

Recently, two relevant papers appeared in this field. *Matijević* and *Kerker* (37) and *Kronman* and *Timasheff* (38) investigated the light scattering in solutions of phosphotungstic acids and silicotungstic acid, respectively, and came to similar results summarized in the fact that only the presence of sufficient content of electrolyte gives the formula molecular weight of these compounds. Dilutions with water gave considerably lower values. Previously, *Kushner* and *Hubbard* (39) noted an apparent increase of the molecular weight of sodium dodecyl sulphate micelles with increasing concentration of sodium chloride. Such behaviour is well known for proteins and at first was theoretically explained by *Doty* and *Steiner* (40). The apparent lowering of particle size can

be an effect of ordering between the particles caused by the free charges of ions carried by the particles which produce electrostatic repulsions. The addition of electrolyte screens the repulsive forces, causes a disordering and increases the intensity of scattered light. The influence of the sodium chloride concentration on the light scattering behaviour and on the apparent particle size of Ludox are now under detailed investigation in our laboratories.

In the introduction it was emphasized that Ludox has found a widespread use in calibrating the light scattering photometers. Our experiments justify the use of Ludox, whose light scattering behaviour may be fairly well approximated to that of a *Rayleigh* scatterer if some precautions (centrifugation of stock solutions and dilution with sodium chloride) are taken in preparation of solutions. For the calibration all samples regardless of the age can be used if the centrifugation is done. It seems too that the results described in this communication, combined with the results of electron microscopy in the subsequent paper, favor the aggregation of particles as the main cause of the erroneous values of turbidity of aged sols more than the appearance of consumptive light absorption on aging as suggested by *Goring* et al. (13).

From all the methods of calibration with Ludox suggested, for a photometer of *Oster-Aminco* type, only the method of *Maron* and *Lou* seems applicable. The methods of double extrapolation (*Goring*) are only useful if the attenuation effect (10) is compensated. If this is not the case, the c/I'_{90} versus c plot can give a slightly curved line which renders the extrapolation more difficult. The method of *Maron* and *Lou* has also an advantage in the smaller experimental error because the concentrations–and their error–should not be taken into account.

Acknowledgement

We wish to record our thanks to the University of Zagreb for a research scholarship to one of us (Gj. D.), to E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., U.S.A. for the supply of Ludox samples, to Professors *B. Težak* and *V. B. Vouk* for their interest in this work, and to Mr. *O. Buhiniček* for valuable and skillful technical assistance.

Summary

Four samples of Ludox colloidal silica were studied by the light transmission and angular scattering method and the size of particles determined. It was found essential for light scattering work to centrifuge the original Ludox solution in order to remove the aggregated material. After this treatment each Ludox sample regardless of age could be used successfully for calibration purposes. The apparent particle sizes in aqueous solutions of Ludox were smaller than those in 0.05 M NaCl solutions, the latter being in very good agreement with electron microscopic values. The refractive index increments of Ludox in water and 0.05 M NaCl were determined at three wavelengths. The influence of cell length and blackening of the cells in transmission measurements were also studied. Dissymmetries and depolarizations were small. All results indicated that particles of Ludox behave practically as *Rayleigh* scatterers. The usefulness of these results for the calibration of light scattering photometers is discussed.

Zusammenfassung

Die Teilchengröße von vier Proben von Ludox (kolloides Siliciumdioxyd) wurde mit Hilfe der Lichtdurchlässigkeits- und Winkelstreuungsmethode bestimmt. Für das Arbeiten mit Lichtstreuungsmethoden wurde die Beseitigung von aggregierten Teilchen durch Zentrifugieren als wesentlich gefunden. Nach solcher Behandlung kann man alle Ludox-Proben, ohne Rücksicht auf ihr Alter, für Kalibrierungszwecke verwenden. Die scheinbaren Teilchendurchmesser von Ludox verdünnt in Wasser waren kleiner als diejenigen von Ludox in 0,05 M NaCl-Lösungen, welche mit den elektronenmikroskopisch gewonnenen Werten sehr gut übereinstimmten. Die Brechungsindex-Inkremente von Ludox in Wasser und in 0,05 M NaCl wurden für drei Wellenlängen bestimmt. Auch wurde der Einfluß von der Küvettenlänge und vom Schwärzen der Küvetten auf die Lichtdurchlässigkeitsmessungen untersucht. Die Unsymmetrien und Depolarisationsgrade waren klein. Die gewonnenen Resultate weisen darauf hin, daß die Lichtstreuung von Ludox-Teilchen sehr nahe an der *Rayleigh*-Streuung liegt. Die praktischen Konsequenzen von vorliegenden Ergebnissen für die Kalibrierung von Lichtstreuungsphotometern werden diskutiert.

References

1) *Tietze, F.* and *H. Neurath* J. Biol. Chem. **194**, 1 (1952).
2) *Oster, G.*, J. Polymer Sci. **9**, 525 (1952).
3) *Rhees, R. C.*, and *J. F. Foster*, Iowa State Coll. J. Science **27**, 1 (1952).
4) *Mommaerts, W. F. H. M.*, J. Colloid Sci. **7**, 71 (1952).
5) *Edelhoch, H., E. Katchalski, R. H. Maybury, W. L. Hughes* Jr. and *J. T. Edsall*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5058 (1953).
6) *Oth, A., J. Oth* and *V. Desreux*, J. Polymer Sci. **10**, 551 (1953).
7) *Maron, S. H.* and *R. L. H. Lou*, J. Polymer Sci. **14**, 29 (1954).
8) *Trap, H. J. L.* and *J. J. Hermans*, Rec. trav. chim. **73**, 167 (1954).
9) *Northrop, T. G.* and *R. L. Sinsheimer*, J. Chem. Phys. **22**, 703 (1954).
10) *Kraut, J.* and *W. B. Dandliker*, J. Polymer Sci. **18**, 563 (1955).
11) *Hughes, W. J., P. Johnson* and *R. H. Ottewill*, J. Colloid Sci, **11**, 340 (1956).
12) *Goring, D. A. I.*, Can. J. Chem. **31**, 1078 (1953).
13) *Goring, D. A. I., M. Senez, B. Melanson* and *M. M. Huque*, J. Colloid Sci. **12**, 412 (1957).
14) *Iler, R. K.*, The Colloid Chemistry of Silica and Silicates (Ithaca 1955).
15) *Heller, W.* and *W. J. Pangonis*, J. Chem. Phys. **26**, 498 (1957).

16) *Van de Hulst, H. C.*, Light Scattering by Small Particles, p. 90 (New York 1957).
17) *Scarborough, J. B.*, Numerical Mathematical Analysis, 3rd Edition, p. 61 (The Johns Hopkins Press, Baltimore 1955).
18) *Debye, P.*, J. Applied Phys. **15**, 338 (1944).
19) *Van de Hulst*, the book, p. 89.
20) *Doty, P.* and *R. F. Steiner*, J. Chem. Phys. **18**, 1211 (1950).
21) *Heller, W.*, *M. Nakagaki* and *M. L. Wallach*, J. Chem. Phys. **30**, 444 (1959).
22) *Pangonis, W. J.*, *W. Heller* and *A. W. Jacobson*, Tables of Light Scattering Functions for Spherical Particles (Detroit 1957).
23) *Van de Hulst*, the book, p. 99.
24) *Zebec, M.*, *Gj. Deželić*, *J. Kratohvil* and *K. F. Schulz*, Croat. Chem. Acta **30**, 251 (1958).
25) *Heller, W.* and *R. M. Tabibian*, J. Colloid Sci. **13**, 25 (1957).
26) *Oster, G.*, Anal. Chem. **25**, 1165 (1953).
27) *Zimm, B. H.*, J. Chem. Phys. **16**, 1099 (1948).
28) *Heller, W.* and *T. L. Pugh*, J. Colloid Sci. **12**, 294 (1957).
29) *Kruis, A.*, Z. physik. Chem. B **34**, 13 (1936).
30) *Elias, H.-G.*, Makromolekulare Chem. **27**, 192 (1958).
31) *Tabibian, R. M.* and *W. Heller*, J. Colloid Sci. **13**, 6 (1958).
32) *Carpenter, D. K.* and *W. R. Krigbaum*, J. Chem. Phys. **24**, 1041 (1956).
33) *Deželić, Gj.* and *J. P. Kratohvil*, Croat. Chem. Acta (to be published).
34) *Alexander, G. B.* and *R. K. Iler*, J. Phys. Chem. **57**, 932 (1953).
35) *Iler*, the book, p. 107.
36) *Wolf, R.* and *B. Težak*, Croat. Chem. Acta **29**, 461 (1957).
37) *Matijević, E.* and *M. Kerker*, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1307 (1959).
38) *Kronman, M. J.* and *S. N. Timasheff*, J. Phys. Chem. **63**, 629 (1959).
39) *Kushner, L. M.* and *W. D. Hubbard*, J. Colloid Sci. **10**, 428 (1955).
40) *Doty, P.* and *R. F. Steiner*, J. Chem. Phys. **20**, 85 (1952).
41) *Deželić, Gj.*, *M. Wrischer*, *Z. Devidé* and *J. P. Kratohvil*, Kolloid-Z. **171**, 42 (1960).

Aus dem Institut für Kunststoffe der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Zur phänomenologischen Theorie der Visko-Elastizität

VI. Die Erweiterung der phänomenologischen Relaxationstheorie durch Berücksichtigung mikroskopischer Trägheitseffekte*)

Von Eckard Schlosser

Mit 13 Abbildungen in 19 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 10. März 1960)

Einleitung

Die phänomenologische Relaxationstheorie in ihrer bisherigen Form (1–5) – im folgenden als „normale" Relaxationstheorie bezeichnet – erfaßt das viskoelastische Verhalten vieler Stoffe in weiten Zeit- und Frequenzbereichen in recht guter Näherung. Das gleiche gilt für das dielektrische Verhalten, das dem viskoelastischen Relaxationsverhalten streng analog ist.

Normales Relaxationsverhalten liegt vor, wenn sich die makroskopischen Zusammenhänge zwischen Spannung und Deformation aus dem Zusammenwirken molekularer Umlagerungen ergeben, welche – makroskopisch gesprochen – unter Überwindung innerer Rückstell- und Reibungskräfte stattfinden, der Einfluß der auftretenden mikroskopischen Trägheitskräfte dagegen vernachlässigbar ist. In diesem Fall fällt der Realteil der komplexen Nachgiebigkeit in einem oder mehreren Dispersionsgebieten stufenförmig über der Frequenz ab, während der Imaginärteil in diesen Gebieten maximale Werte durchläuft. Der Abfall des Realteils hat einen *steilsten* Verlauf und die durch den Imaginärteil dargestellte Absorptionskurve eine *geringste* Breite, wenn nur *eine* Art von Relaxationsmechanismen vorliegt. Treten mehrere Relaxationsmechanismen mit benachbarten Relaxationsfrequenzen auf, so fällt der Realteil der komplexen Nachgiebigkeit stets langsamer ab und der Verlauf ihres Imaginärteils ist niedriger und breiter. Alle diese Fälle können von der normalen phänomenologischen Relaxationstheorie beschrieben werden.

Es gibt aber bereits mechanische – und auch dielektrische – Meßergebnisse, die vom normalen Relaxationsverhalten abweichen und eine Erweiterung der Theorie erfordern.

So scheinen *Catsiff* und *Tobolsky* (6) im viskoelastischen Verhalten von Polyisobutylen Abweichungen gefunden zu haben, die auf steilere Abfälle des Realteils der komplexen Nachgiebigkeit hindeuten, als es *einer* Art von Mechanismen entspricht. Schmalere Absorptionsverläufe sind in neuerer Zeit von *Fitzgerald* (7) bei der Untersuchung der komplexen Schernachgiebigkeit von Polytetrafluoräthylen, Polyäthylen und Polyvinylstearat gemessen worden.

Schon einige Jahre vorher stießen *Dryden* und *Jackson* (8) bei dielektrischen Messungen an Palmitinsäuremethylester und *Scherer* und *Testerman* (9) bei dielektrischen Untersuchungen an Cellulosenitratlösungen auf analoge Abweichungen. Auch von *Saxton* (10), *Schulz-Du Bois* (11) und *Pauley* und *Testerman* (12) liegen ähnliche Meßergebnisse vor.

*) Auszug aus der gleichlautenden Dissertation des Verfassers. Universität Leipzig (1959.)

Neuerdings haben auch *Joffe* und *Chwostenko* (13) im DK-Verlauf von Kalium- und Natriumfeldspat typisches Resonanzverhalten gefunden.

Diese Meßergebnisse lassen sich dadurch deuten, daß man die im Rahmen der normalen Relaxationstheorie vernachlässigten mikroskopischen Trägheitskräfte berücksichtigt.

Da durch nichterkannte Residuen der Meßapparaturen (14) der Einfluß von mikroskopischen Trägheitskräften *vorgetäuscht* werden kann, sind – mitunter zu Recht – Bedenken gegen derartige Meßergebnisse erhoben worden. Auch hat *Powles* (15) durch theoretische Überlegungen abgeschätzt, daß es bei niedermolekularen Stoffen wegen der Kleinheit der Trägheitsmomente ihrer Moleküle fraglich ist, ob die Trägheitsmomente einen meßbaren Einfluß ausüben. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß bei einer Vielzahl von Stoffen nicht einzelne Moleküle, sondern größere strukturelle Einheiten mit größeren Trägheitsmomenten relaxieren. Diese Annahme liegt besonders bei Kristallstrukturen nahe, wenn man an die Messungen von *Fitzgerald* (7) und *Joffe* und *Chwostenko* (13) denkt, bei denen die Resonanzeffekte sehr ausgeprägt und bei relativ tiefen Frequenzen auftreten. Im übrigen ist es eine Frage der Meßgenauigkeit, ob sich auch die Trägheitswirkungen einzelner Moleküle bereits im eigentlichen Relaxationsgebiet bemerkbar machen.

Unabhängig von den Meßergebnissen erscheint eine Erweiterung der Relaxationstheorie auch auf Grund folgender Überlegungen notwendig: Im Rahmen der normalen Relaxationstheorie verläuft der (negative) Imaginärteil $M''(\omega)$ der komplexen Nachgiebigkeit für hohe Frequenzen proportional zu $1/\omega$. Dies bedeutet, daß die proportional zu $\omega M''(\omega)$ verlaufenden Energieverluste pro Zeiteinheit für höchste Frequenzen nicht verschwinden, sondern einem konstanten Wert zustreben (16), so daß sich ein Relaxationsmechanismus mit einer Relaxationsfrequenz im Bereich mittlerer Frequenzen noch bei extrem hohen Frequenzen bemerkbar machen müßte (17). Schon *Debye* hat darauf hingewiesen (18), daß als Konsequenz davon z. B. aus der Hochfrequenzabsorption von Wasser die völlige Undurchsichtigkeit des Wassers für sichtbares Licht folgt. Auch diese Diskrepanz läßt sich durch Berücksichtigung der mikroskopischen Trägheitseffekte beseitigen.

Es gibt einige Arbeiten, vor allem auf dem Gebiet der Molekularstatistik, in denen die mikroskopischen Trägheitseffekte berücksichtigt werden. Von *Fröhlich* (19) wurden erste Ansätze auf der Basis der statistischen Mechanik gemacht, in denen das Relaxationsverhalten als Verhalten eines (unterkritisch) gedämpften schwingungsfähigen Systems weit außerhalb der Resonanzstelle betrachtet wird. Die molekularstatistischen Betrachtungen des Resonanz-Relaxationsverhaltens sind in neuester Zeit von *Harper* und *O'Dwyer* (20), *E. P. Gross* (21) und *Sack* (22) sowie von *Kästner* (23) weiter ausgebaut worden. Besonders sei auch auf die grundsätzlichen Untersuchungen zur statistischen Thermodynamik irreversibler Prozesse von *Meixner* (24) hingewiesen, bei denen ebenfalls ganz allgemein mikroskopische Trägheitseffekte berücksichtigt werden.

Unter der Einschränkung, daß die Elementarmechanismen bei viskoelastischen Stoffen (oder im dielektrischen Fall) überkritisch gedämpft sind, hat *B. Gross* (17) erste Ausblicke auf die phänomenologische Theorie der Resonanz-Relaxation gegeben. In der vorliegenden Arbeit sollen diese Gedankengänge unter Zuhilfenahme von Modelldarstellungen weitergeführt werden.

1. Grundfunktionen, Spektren und Modelle des normalen visko-elastischen Relaxationsverhaltens[1])

Bei der Behandlung des Relaxationsverhaltens spricht man von *Retardation* oder *Relaxation* (im engeren Sinn), je nachdem, ob die Spannung $\sigma(t)$ als erregende Ursache vorgegeben ist und der Deformationsverlauf $\alpha(t)$ betrachtet wird oder umgekehrt[2]). Innerhalb jeder dieser beiden Gruppen definiert man im allgemeinen zwei *Grundfunktionen* und ein (verallgemeinertes) *Spektrum*, wobei jede dieser Funktionen das viskoelastische Verhalten eines Stoffes vollständig repräsentiert.

Die Grundfunktionen charakterisieren den Deformationsverlauf (Spannungsverlauf) für vorgegebene sprungförmige bzw. sinusförmige Erregung und lassen sich unmittelbar messen. Die Spektren, die aus den Grundfunktionen berechenbar sind, stellen dagegen das viskoelastische Verhalten *unabhängig* von der Form der Erregung dar und können als mathematische Formulierung gewisser angepaßter *Modelle* aufgefaßt werden.

Zur Verdeutlichung der Zusammenhänge sind in Abb. 1 für Retardation und für Relaxation die angepaßten Modelle (verallgemeinertes *Voigt*- bzw. *Maxwell*-Modell)

[1]) Hinsichtlich näherer Einzelheiten sei z. B. auf die Arbeiten (1, 28) verwiesen.

[2]) Statt dieser historisch bedingten Namen werden mitunter treffender die Begriffe *Deformationsrelaxation* statt Retardation und *Spannungsrelaxation* statt Relaxation benutzt (3).

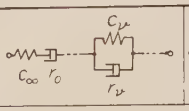
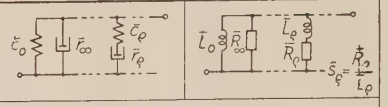
	Retardation	Relaxation
mech./elektr. Modell		
Diff.-Gln. der Mechanismen	$\gamma_\infty = L_\infty J\,;\ \dot\gamma_0 = R_0 J\,,\ \dot\gamma_\nu + s_\nu \gamma_\nu = s_\nu L_\nu J$	$J_\infty = \frac{1}{\bar R_\infty}\dot\gamma\,,\ J_0 - \frac{1}{\bar L_0}\gamma\,,\ \dot J_\varrho + \bar s_\varrho J_\varrho = \frac{1}{\bar L_\varrho}\dot\gamma$
Ursache	$J(t) = J_0 e_0(t)$ mit $e_0(t) = \begin{cases} 1 & t > 0 \\ 0 & t < 0 \end{cases}$	$\gamma(t) = \gamma_0 e_0(t)$ mit $e_0(t) = \begin{cases} 1 & t > 0 \\ 0 & t < 0 \end{cases}$
Wirkung (Def. von $\Phi, \bar\Phi$)	$\gamma(t) = \Phi(t) J_0$ [1a]	$J(t) = \bar\Phi(t)\,\gamma_0$ [1b]
Grundfunktionen für sprungförmige Erregung	$\Phi(t) = L_\infty + R_0 t + \Psi(t)$ [2a] mit $\Psi(t) = \sum_{\nu=1}^{N} L_\nu (1 - e^{-s_\nu t})\,;\ s_\nu = \frac{R_\nu}{L_\nu}$	$\bar\Phi(t) = \frac{1}{\bar R_\infty}\delta(t) + \frac{1}{\bar L_0} + \bar\Psi(t)$ [2b] mit $\bar\Psi(t) = \sum_{\varrho=1}^{P} \frac{1}{\bar L_\varrho} e^{-\bar s_\varrho t}\,;\ \bar s_\varrho = \frac{\bar R_\varrho}{\bar L_\varrho}$
Ursache	$J(t) = \mathrm{Re}\left\{\hat J e^{\lambda t}\right\}$ mit $\lambda = i\omega$	$\gamma(t) = \mathrm{Re}\left\{\hat\gamma e^{\lambda t}\right\}$ mit $\lambda = i\omega$
Wirkung (Def. von $W, \bar W$)	$\gamma(t) = \mathrm{Re}\left\{W(\lambda)\hat J e^{\lambda t}\right\} = \mathrm{Re}\left\{\hat\gamma e^{\lambda t}\right\}$ [3a]	$J(t) = \mathrm{Re}\left\{\bar W(\lambda)\hat\gamma e^{\lambda t}\right\} = \mathrm{Re}\left\{\hat J e^{\lambda t}\right\}$ [3b]
Grundfunktionen für sinusförmige Erregung	$W(\lambda) = L_\infty + \frac{R_0}{\lambda} + w(\lambda)$ [4a] mit $w(\lambda) = \sum_{\nu=1}^{N} L_\nu \frac{s_\nu}{s_\nu + \lambda}\ ;\ s_\nu = \frac{R_\nu}{L_\nu}$	$\bar W(\lambda) = \frac{\lambda}{\bar R_\infty} + \frac{1}{\bar L_0} + \bar w(\lambda)$ [4b] mit $\bar w(\lambda) = \sum_{\varrho=1}^{P} \frac{1}{\bar L_\varrho} \frac{\lambda}{\bar s_\varrho + \lambda}\ ;\ \bar s_\varrho = \frac{\bar R_\varrho}{\bar L_\varrho}$
Definition von $V, \bar V$	$\Phi(t) = \int_0^\infty V(s)(1 - e^{-st})\,ds$ [5a]	$\bar\Phi(t) = \int_0^\infty \bar V(s) e^{-st}\,ds$ [5b]
	$W(\lambda) = \int_0^\infty V(s) \frac{s}{s+\lambda}\,ds$ [6a]	$\bar W(\lambda) = \int_0^\infty \bar V(s) \frac{\lambda}{s+\lambda}\,ds$ [6b]
Spektrum	$V(s) = L_\infty \lim_{\sigma\to\infty} \delta(\sigma - s) + R_0 \lim_{\sigma\to 0} \frac{\delta(\sigma - s)}{\sigma} + \nu(s)$ mit $\nu(s) = \sum_{\nu=1}^{N} L_\nu \delta(s_\nu - s)$ [7a]	$\bar V(s) = \frac{1}{\bar R_\infty} \lim_{\bar\sigma\to\infty} \bar\sigma\,\delta(\bar\sigma - s) + \frac{1}{\bar L_0} \lim_{\bar\sigma\to 0} \delta(\bar\sigma - s) + \bar\nu(s)$ mit $\bar\nu(s) = \sum_{\varrho=1}^{P} \frac{1}{\bar L_\varrho}\,\delta(\bar s_\varrho - s)$ [7b]

Abb. 1. Modelle, Grundfunktionen und Spektren des Retardations- und Relaxationsverhaltens

Strukturerhaltende Analogie: $J \sim K$; $U \sim \dot x$ (mit $U = \dot\gamma$)				
Mechanisches Element und Diffgl.		Relation	Elektrisches Element und Diffgl.	
Feder	$K = c\,x$	$L \sim \frac{1}{c}$	$J = \frac{1}{L}\,\gamma$	Induktivität
Dampfungskolben	$K = r\,\dot x$	$R \sim \frac{1}{r}$	$J = \frac{1}{R}\,\dot\gamma$	Widerstand
Masse	$K = \mu\,\ddot x$	$C \sim \mu$	$J = C\,\ddot\gamma$	Kapazität

Abb. 2. Zuordnung zwischen mechanischen und elektrischen Größen (strukturerhaltende Analogie)

in ihrer allgemeinsten Form dargestellt[3]) und die zugehörigen Grundfunktionen und Spektren angegeben. Aus Gründen, die bei der anschließenden Erweiterung der Modelle deutlich werden, wurden neben den *mechanischen* Modellen auch die *elektrischen* Modelle des mechanischen Relaxationsverhaltens angegeben und die mathematischen Beziehungen unter Verwendung der elektrischen Größen geschrieben. Der Darstellung liegt die energie- und strukturerhaltende Analogie (25) zu Grunde, bei der mechanische Kraft K ($\sim$ Spannung σ) und elektrischer Strom I sowie mechanische Verschiebungsgeschwindigkeit $\dot x$ ($\sim$ Deformationsgeschwindigkeit $\dot\alpha$) und elektrische Spannung U einander zugeordnet sind, wie Abb. 2 zeigt. Die Abbildung enthält bereits auch die der Masse zugeordnete Kapazität, die wir anschließend bei der Erweiterung der Modelle benötigen werden.

[3]) Wir beschränken uns hier auf Modelle mit diskreten Retardations- (bzw. Relaxations-)mechanismen, d. h. auf Modelle mit diskreten Schaltelementen.

2. Durch formale Einführung von Trägheitselementen erweiterte Modelle des viskoelastischen Verhaltens und ihre Grundfunktionen und Spektren

Es soll nun die phänomenologische Relaxationstheorie so erweitert werden, daß die bei molekularen Umlagerungen neben Rückstell- und Reibungskräften ebenfalls auftretenden Trägheitskräfte berücksichtigt werden. Dazu werden in die einzelnen Modellmechanismen *Trägheitselemente* eingeführt, so daß die erweiterten Modelle aus *drei* Arten von Schaltelementen bestehen, und die zugehörigen *erweiterten* Grundfunktionen und Spektren berechnet.

2.1. Erweiterung der Modelle des viskoelastischen Verhaltens

Es liegt zunächst nahe, die anschaulichen mechanischen Modelle zu benutzen und als Trägheitselement das Schaltelement „Masse" in die einzelnen Mechanismen einzuführen.

Im Gegensatz zu Feder und Dämpfungskolben besitzt die Masse jedoch nur *eine* „freie Klemme", während als andere Klemme stets die Erde zu betrachten ist[4]). Dies bedeutet, daß man die durch die Masse repräsentierte Trägheitskraft nicht zwischen zwei beliebigen Punkten eines Netzwerkes, sondern nur zwischen einem frei wählbaren Punkt und Erde wirken lassen kann, so daß es speziell im vorliegenden Fall unmöglich ist, die Masse einzelnen Mechanismen zuzuordnen.

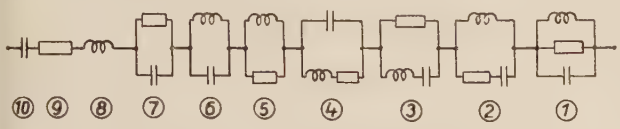


Abb. 3. Formal erweitertes Retardationsmodell

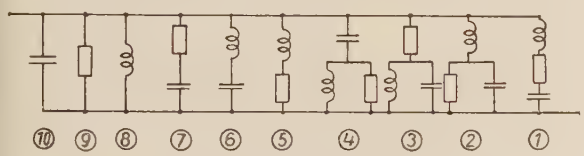


Abb. 4. Formal erweitertes Relaxationsmodell

Wir benutzen deshalb im folgenden ausschließlich die *elektrischen Modelle*, bei denen unter Verwendung der Analogie Abb. 2 der Masse die Kapazität entspricht, die zwei freie Klemmen besitzt.

Für die formale Erweiterung des verallgemeinerten *Voigt-* bzw. *Maxwell*-Modells (vgl. Abb. 1) setzen wir folgendes voraus:

1. Die einzelnen Mechanismen sollen sich – wie bei den Modellen der normalen Relaxationstheorie – auch hier additiv überlagern (entweder bei gleichem Strom oder bei gleicher Spannung).
2. Die Mechanismen sollen maximal aus drei Schaltelementen bestehen.
3. Sind mehr als ein Schaltelement in einem Mechanismus, dann sollen diese verschiedener Art sein.

Unter diesen Voraussetzungen nehmen Retardations- und Relaxationsmodell die aus Abb. 3 bzw. Abb. 4 ersichtliche erweiterte Form an. Die einzelnen Mechanismen der Modelle sind fortlaufend numeriert. Während die Einer-Mechanismen 8–10 stets einfach auftreten (mehrere könnten jeweils zusammengefaßt werden), muß die Zahl der Mechanismen 5–7 aus zwei Elementen und der Mechanismen 1–4 aus drei Elementen zunächst jeweils beliebig bleiben, um das Modell nicht von vornherein einzuschränken.

Die zu den Modellen gehörigen erweiterten Grundfunktionen und Spektren ergeben sich durch Überlagerung der erweiterten Grundfunktionen und Spektren der einzelnen Mechanismen. Letztere sollen deshalb zunächst berechnet werden. Erst dann wird die Beurteilung des physikalischen Verhaltens der Mechanismen und damit des Modells möglich sein. Es werden sich dabei auch Grundfunktionen ergeben, die physikalisch nicht vertretbar sind, so daß die entsprechenden Mechanismen entfallen.

Bei den Betrachtungen wird überkritische Dämpfung der Mechanismen vorausgesetzt, d. h. es werden keine Schwingungserscheinungen zugelassen. Für eine erste Erweiterung der Relaxationstheorie bedeutet dies keine wesentliche Einschränkung, da die das normale Relaxationsverhalten modifizierenden geringen Trägheitskräfte den Mechanismen keine Schwingungseigenschaften verleihen. Die Voraussetzung überkritischer Dämpfung erleichtert dagegen wesentlich die mathematische Behandlung.

2.2. Die erweiterten Grundfunktionen und Spektren der einzelnen Retardationsmechanismen

Zur Berechnung der erweiterten Grundfunktionen und Spektren der Retardationsmechanismen 1–10, die in dem formal erweiterten Retardationsmodell (Abb. 3) auftreten, gehen wir von den Gleichungen der Abb. 1 aus, durch die diese Funktionen im Rahmen der normalen Relaxationstheorie definiert sind.

Die Grundfunktionen für sprungförmige Erregung $\Phi(t)$ ist durch Gl. [1a] gegeben.

Die Grundfunktion für sinusförmige Erregung $W(\lambda)$ ist durch die Beziehung [3a] definiert. Da zwischen $\hat{\gamma}$ und der komplexen Amplitude $\hat{U}$ der Spannung wegen

$$\dot{\gamma}(t) = \lambda\,\hat{\gamma}\,e^{\lambda t} = \hat{U}e^{\lambda t} \quad (\lambda = i\,\omega)$$

der Zusammenhang

$$\hat{\gamma} = \frac{\hat{U}}{\lambda} \qquad [8]$$

[4]) Exakter ausgedrückt tritt nicht die Erde, sondern der Schwerpunkt des Systems Erde—Netzwerk als zweite Klemme auf, der aber praktisch mit dem Erdpunkt völlig identisch ist.

besteht und deshalb auch

$$W(\lambda) = \frac{\hat{\gamma}}{\hat{I}} = \frac{1}{\lambda}\,\frac{\hat{U}}{\hat{I}} = \frac{\Re(\lambda)}{\lambda} \qquad [9]$$

gilt, kann man $W(\lambda)$ bei vorgegebenem Modell direkt aus dem nach bekannten Regeln gewinnbaren komplexen Widerstand $\Re(\lambda)$ (26) erhalten.

Das verallgemeinerte Spektrum $V(s)$ ist mit $\Phi(t)$ bzw. $W(\lambda)$ durch die Beziehungen [5a] bzw. [6a] verkoppelt. Für vorgegebene Modellmechanismen läßt es sich ebenfalls sofort angeben; es lautet

$$V(s) = \sum_{\nu} A_\nu\, \delta\,(s - s_\nu)\,, \qquad [10]$$

wobei die A_ν, s_ν z. B. aus $W(\lambda)$ durch eine Partialbruchzerlegung in Terme

$$A_\nu \frac{s_\nu}{s_\nu + \lambda} \qquad [11]$$

bestimmbar sind[5]), wie man leicht nachprüfen kann.

Zur Berechnung der Grundfunktionen und Spektren der Mechanismen 1–10 ergibt sich deshalb folgender einfache Weg:

1. Es wird für den betreffenden Mechanismus der elementar gewinnbare komplexe Widerstand $\Re(\lambda)$ berechnet, der gemäß Gl. [9] nach Division mit λ unmittelbar $W(\lambda)$ liefert.

2. Durch Zerlegung von $W(\lambda)$ in Partialbrüche der in Gl. [11] dargestellten Form gewinnt man das Spektrum $V(s)$ [10].

3. Einführung von $V(s)$ in Gl. [5a] liefert (für $t > 0$) unmittelbar die Funktion $\Phi(t)$.

Seine Rechtfertigung erhält dieser Weg hier dadurch, daß sich auch für die durch Kapazitäten (Massen) erweiterten Mechanismen – unter der geforderten Beschränkung auf überkritisch gedämpfte Systeme – $W(\lambda)$ stets durch eine Summe der in Gl. [11] angegebenen Terme mit *reellen* A_ν, s_ν darstellen läßt; im Unterschied zu den Mechanismen der normalen Relaxationstheorie treten dabei lediglich *negative* A_ν auf. Dies bedeutet, daß die *Transformationsbeziehungen* zwischen den Grundfunktionen und Spektren *der normalen Relaxationstheorie* auch im Rahmen der erweiterten Theorie *anwendbar bleiben.*

Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Abb. 5 vollständig zusammengestellt.

[5]) Wenn bei der Partialbruchzerlegung konstante Terme A_ν oder Terme der Form A_ν/λ auftreten, so sind diese als Grenzfälle vollständiger Mechanismen mit unendlicher oder verschwindender Relaxationsfrequenz aufzufassen:

$$A_\nu = A_\nu \lim_{\sigma\to\infty} \frac{\sigma}{\sigma + \lambda}\;;\quad \frac{A_\nu}{\lambda} = A_\nu \lim_{\sigma\to 0} \frac{1}{\sigma}\,\frac{\sigma}{\sigma + \lambda}\,.$$

2.3. Die erweiterten Grundfunktionen und Spektren der einzelnen Relaxationsmechanismen

Die Berechnung der Grundfunktionen und Spektren der Relaxationsmechanismen 1–10 des formal erweiterten Relaxationsmodells (Abb. 4) verläuft analog zu dem im vorigen Abschnitt beschrittenen Weg:

1. Für den betreffenden Mechanismus wird der komplexe Leitwert $\overline{\mathfrak{G}}(\lambda)$ (= reziproker Wert des komplexen Widerstandes) aufgestellt, der wegen Gl. [8] unmittelbar auf die durch Gl. [3b] definierte Grundfunktion für sinusförmige Erregung $\overline{W}(\lambda)$ führt

$$\overline{W}(\lambda) = \frac{\hat{I}}{\hat{\gamma}} = \lambda\,\overline{\mathfrak{G}}(\lambda)\,. \qquad [12]$$

2. $\overline{W}(\lambda)$ wird in Partialbrüche der Form

$$\bar{A}_\varrho\,\frac{\lambda}{\bar{s}_\varrho + \lambda} \qquad [13]$$

zerlegt[6]), deren $\bar{A}_\varrho$, $\bar{s}_\varrho$ unmittelbar das durch die Beziehungen [5b] bzw. [6b] mit $\overline{\Phi}(t)$ bzw. $\overline{W}(\lambda)$ verkoppelte Spektrum

$$\overline{V}(s) = \sum_{\varrho} \bar{A}_\varrho\, \delta(s - \bar{s}_\varrho) \qquad [14]$$

liefern.

3. Einführung von $\overline{V}(s)$ in Gl. [5b] ergibt schließlich (für $t > 0$) die Grundfunktion für sprungförmige Erregung $\overline{\Phi}(t)$. Abb. 6 enthält die Ergebnisse dieser Rechnungen.

3. Die physikalisch sinnvollen erweiterten Modellmechanismen

Die zu den formal erweiterten Modellen (Abb. 3 und 4) gehörigen Grundfunktionen müssen gewissen *physikalischen Bedingungen* genügen, die sich auf ihr Verhalten an den Zeitgrenzen $t = 0,\ \infty$ bzw. Frequenzgrenzen $\omega = \infty,\ 0$ beziehen.

Die Betrachtungen, die zum Ausschluß einer erheblichen Anzahl der formal eingeführten Mechanismen führen werden, verlaufen für das Retardationsmodell besonders anschaulich. Wir wollen deshalb zunächst dieses Modell diskutieren und erst anschließend unter Benutzung der Äquivalenzbeziehungen die Folgerungen für das Relaxationsmodell ableiten.

[6]) Konstante Terme $\bar{A}_\varrho$ bzw. Terme der Form $\lambda\bar{A}_\varrho$ sind auch hier als Grenzfälle vollständiger Mechanismen mit verschwindender bzw. unendlich werdender Relaxationsfrequenz aufzufassen.

$$\bar{A}_\varrho = \bar{A}_\varrho \lim_{\bar{\sigma}\to 0} \frac{\lambda}{\bar{\sigma} + \lambda}\;;\quad \lambda\,\bar{A}_\varrho = \bar{A}_\varrho \lim_{\bar{\sigma}\to\infty} \bar{\sigma}\,\frac{\lambda}{\bar{\sigma} + \lambda}\,.$$

		Grundfunktion für sprungförmige Erregung $\Phi(t)$	Grundfunktion für sinusförmige Erregung $W(\lambda)$	Spektrum $V(s)$	Retardations-Frequenzen
1		$\frac{L}{s''-s'}\left\{s''(1-e^{-s't})-s'(1-e^{-s''t})\right\}$	$L\,\frac{s's''}{(s'+\lambda)(s''+\lambda)}$	$\frac{L}{s''-s'}\left\{s''\delta(s'-s)-s'\delta(s''-s)\right\}$	$s's''=\frac{1}{LC}\quad s'+s''=\frac{1}{RC}$ $\left.\begin{matrix}s'\\s''\end{matrix}\right\}=\frac{1}{2RC}\left\{1\mp\sqrt{1-\underbrace{\frac{4R^2C}{L}}_{<1}}\right\}$
2		$\frac{L}{s''-s'}\left\{-s'(1-e^{-s't})+s''(1-e^{-s''t})\right\}$	$L\,\frac{s's''+(s'+s'')\lambda}{(s'+\lambda)(s''+\lambda)}$	$\frac{L}{s''-s'}\left\{-s'\delta(s'-s)+s''\delta(s''-s)\right\}$	
3		$Rt+R\,\frac{s''+s'}{s''-s'}\left\{-\frac{1-e^{-s't}}{s'}+\frac{1-e^{-s''t}}{s''}\right\}$	$R\,\frac{s's''+\lambda^2}{\lambda(s'+\lambda)(s''+\lambda)}$	$R\lim_{\sigma\to 0}\frac{\delta(\sigma-s)}{\sigma}+$ $+R\,\frac{s''+s'}{s''-s'}\left\{-\frac{1}{s'}\delta(s'-s)+\frac{1}{s''}\delta(s''-s)\right\}$	$s's''=\frac{1}{LC}\quad s'+s''=\frac{R}{L}$ $\left.\begin{matrix}s'\\s''\end{matrix}\right\}=\frac{R}{2L}\left\{1\mp\sqrt{1-\frac{4L}{R^2C}}\right\}$
4		$\frac{\frac{1}{C}\frac{s'+s'}{s's''}}{+\frac{1}{C}\frac{1}{s''-s'}}t\,r$ $\left\{-\frac{s''}{s'^2}(1-e^{-s't})+\frac{s'}{s''^2}(1-e^{-s''t})\right\}$	$\frac{1}{C}\,\frac{s'+s''+\lambda}{\lambda(s'+\lambda)(s''+\lambda)}$	$\frac{\frac{1}{C}\frac{s'+s''}{s's''}\lim_{\sigma\to 0}\frac{\delta(\sigma-s)}{\sigma}+}{+\frac{1}{C}\frac{1}{s''-s'}\left\{-\frac{s''}{s'^2}\delta(s'-s)+\frac{s'}{s''^2}\delta(s''-s)\right\}}$	
5		$L(1-e^{-s't})$	$L\,\frac{s'}{s'+\lambda}$	$L\,\delta(s'-s)$	$s'=\frac{R}{L}$
6		*)	$L\,\frac{s's''}{s's''+\lambda^2}$	*)	$\left.\begin{matrix}s'\\s''\end{matrix}\right\}=\mp\frac{i}{\sqrt{LC}}$
7		$R\left\{t-\frac{1-e^{-s''t}}{s''}\right\}$	$R\,\frac{s''}{\lambda(s''+\lambda}$	$R\left\{\lim_{\sigma'\to 0}\frac{\delta(\sigma'-s)}{\sigma'}-\frac{\delta(s''-s)}{s''}\right\}$	$(\sigma'=0)\quad s''=\frac{1}{RC}$
8		L	L	$L\lim_{\sigma\to\infty}\delta(\sigma-s)$	$(\sigma=\infty)$
9		Rt	$\frac{R}{\lambda}$	$R\lim_{\sigma\to 0}\frac{\delta(\sigma-s)}{\sigma}$	$(\sigma=0)$
10		$\frac{1}{2C}t^2$	$\frac{1}{C}\,\frac{1}{\lambda^2}$	$\frac{1}{C}\lim_{\sigma''\to 0}\frac{1}{\sigma''}\left\{\lim_{\sigma'\to 0}\frac{\delta(\sigma'-s)}{\sigma'}-\frac{\delta(\sigma''-s)}{\sigma''}\right\}$	$(\sigma'=0,\ \sigma''=0)$

Abb. 5. Grundfunktionen und Spektren der Retardationsmechanismen

*) Entfällt wegen der imaginären Retardationsfrequenzen.

3.1. *Auswahl der Retardationsmechanismen nach ihrem Grenzverhalten*

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, ist zu fordern, daß die im viskoelastischen Medium – und damit auch in seinem Modell – in der Zeiteinheit in Wärme umgesetzte Energie für unendlich werdende Frequenz verschwindet. Da diese Energieverluste für konstante Kraftamplitude proportional zu $\omega W''(\omega)$ verlaufen (27), muß man fordern:

$$\lim_{\omega\to\infty}\omega\,W''(\omega)=0\,. \qquad [15]$$

Da das Retardationsmodell (Abb. 3) aus einer Reihenschaltung von verschiedenen Mechanismen besteht, wird die Grundfunktion des Modells durch die Summe der Grundfunktionen der einzelnen Mechanismen dargestellt

$$W(\lambda)=\sum_\nu W_\nu(\lambda)=\sum_\nu\{W_\nu'(\omega)-i\,W_\nu''(\omega)\}=$$
$$=W'(\omega)-i\,W''(\omega)=\sum_\nu W_\nu'(\omega)-i\sum_\nu W_\nu''(\omega)\,. \qquad [16]$$

Daraus ergibt sich, daß die Forderung [15] mit der Bedingung

$$\lim_{\omega\to\infty}\omega\sum_\nu W_\nu''(\omega)=0 \qquad [17]$$

identisch ist, zu deren Erfüllung es *hinreichend* und *notwendig*[7]) ist, daß für *jeden* einzelnen Mechanismus die Energieverluste an der Grenze $\omega\to\infty$ verschwinden.

$$\lim_{\omega\to\infty}\omega\,W_\nu''(\omega)=0\,. \qquad [18]$$

Mechanismen, die die Gl. [18] nicht befriedigen, müssen deshalb ausgeschlossen werden.

Die Forderung [18] für das Verhalten des Imaginärteils von W_ν für höchste Frequenzen ist im übrigen identisch mit der Forderung nach quadratischem Verlauf von $\Phi(t)$ für kleinste Zeiten (horizontale Tangente für $t\to 0$)

$$\lim_{t\to 0}\Phi_\nu(t)\sim t^2\,, \qquad [19]$$

wie am Modell leicht nachgeprüft werden kann.

[7]) Die Imaginärteile der Grundfunktionen aller Mechanismen besitzen gleiches (positives) Vorzeichen.

		Grundfunktion für sprungförmige Erregung $\bar{\Phi}(t)$	Grundfunktion für sinusförmige Erregung $\bar{W}(\lambda)$	Spektrum $\bar{V}(s)$	Relaxations-Frequenzen
1		$\frac{1}{\bar{L}}\frac{1}{\bar{s}''-\bar{s}'}\left\{-\bar{s}'e^{-\bar{s}'t}+\bar{s}''e^{-\bar{s}''t}\right\}$	$\frac{1}{\bar{L}}\frac{\lambda^2}{(\bar{s}'+\lambda)(\bar{s}''+\lambda)}$	$\frac{1}{\bar{L}}\frac{1}{\bar{s}''-\bar{s}'}\left\{-\bar{s}'\delta(\bar{s}'-s)+\bar{s}''\delta(\bar{s}''-s)\right\}$	$\bar{s}'\bar{s}''=\frac{1}{\bar{L}\bar{C}}\quad \bar{s}'+\bar{s}''=\frac{\bar{R}}{\bar{L}}$ $\frac{\bar{s}'}{\bar{s}''}\Big\}=\frac{\bar{R}}{2\bar{L}}\left\{1\mp\sqrt{1-\underbrace{\frac{4\bar{L}}{\bar{R}^2\bar{C}}}_{<1}}\right\}$
2		$\frac{1}{\bar{L}}\frac{1}{\bar{s}''-\bar{s}'}\left\{\bar{s}''e^{-\bar{s}'t}-\bar{s}'e^{-\bar{s}''t}\right\}$	$\frac{1}{\bar{L}}\frac{\lambda^2+(\bar{s}'+\bar{s}'')\lambda}{(\bar{s}'+\lambda)(\bar{s}''+\lambda)}$	$\frac{1}{\bar{L}}\frac{1}{\bar{s}''-\bar{s}'}\left\{\bar{s}''\delta(\bar{s}'-s)-\bar{s}'\delta(\bar{s}''-s)\right\}$	$\bar{s}'\bar{s}''=\frac{1}{\bar{L}\bar{C}}\quad \bar{s}'+\bar{s}''=\frac{1}{\bar{R}}\frac{1}{\bar{C}}$ $\frac{\bar{s}'}{\bar{s}''}\Big\}=\frac{1}{2\bar{R}\bar{C}}\left\{1\mp\sqrt{1-\underbrace{\frac{4\bar{R}^2\bar{C}}{\bar{L}}}_{<1}}\right\}$
3		$\frac{1}{\bar{R}}\delta(t)+\frac{1}{\bar{R}}\frac{\bar{s}''+\bar{s}'}{\bar{s}''-\bar{s}'}\left\{\bar{s}'e^{-\bar{s}''t}-\bar{s}''e^{-\bar{s}'t}\right\}$	$\frac{1}{\bar{R}}\frac{\lambda(\bar{s}'\bar{s}''+\lambda^2)}{(\bar{s}'+\lambda)(\bar{s}''+\lambda)}$	$\frac{1}{\bar{R}}\lim_{\bar{\sigma}\to\infty}\bar{\sigma}\,\delta(\bar{\sigma}-s)+$ $+\frac{1}{\bar{R}}\frac{\bar{s}''+\bar{s}'}{\bar{s}''-\bar{s}'}\left\{\bar{s}'\delta(\bar{s}'-s)-\bar{s}''\delta(\bar{s}''-s)\right\}$	
4		$\bar{C}(\bar{s}'+\bar{s}'')\delta(t)+\frac{\bar{C}}{\bar{s}''-\bar{s}'}\left\{\bar{s}'^3e^{-\bar{s}'t}-\bar{s}''^3e^{-\bar{s}''t}\right\}$	$\bar{C}\frac{(\bar{s}'+\bar{s}'')\lambda^3+\bar{s}'\bar{s}''\lambda^2}{(\bar{s}'+\lambda)(\bar{s}''+\lambda)}$	$\bar{C}(\bar{s}''+\bar{s}')\lim_{\bar{\sigma}\to\infty}\bar{\sigma}\,\delta(\bar{\sigma}-s)+$ $+\bar{C}\frac{1}{\bar{s}''-\bar{s}'}\left\{\bar{s}'^3\delta(\bar{s}'-s)-\bar{s}''^3\delta(\bar{s}''-s)\right\}$	
5		$\frac{1}{\bar{L}}e^{-\bar{s}'t}$	$\frac{1}{\bar{L}}\frac{\lambda}{\bar{s}'+\lambda}$	$\frac{1}{\bar{L}}\delta(\bar{s}'-s)$	$\bar{s}'=\frac{\bar{R}}{\bar{L}}$
6		*)	$\frac{1}{\bar{L}}\frac{\lambda^2}{\lambda^2+\bar{s}'\bar{s}''}$	*)	$\left.\begin{matrix}\bar{s}'\\ \bar{s}''\end{matrix}\right\}=\frac{-i}{+\sqrt{\bar{L}\bar{C}}}$
7		$\frac{1}{\bar{R}}\left\{\delta(t)-\bar{s}'e^{-\bar{s}'t}\right\}$	$\frac{1}{\bar{R}}\frac{\lambda^2}{\bar{s}'+\lambda}$	$\frac{1}{\bar{R}}\left\{-\bar{s}'\delta(\bar{s}'-s)+\lim_{\bar{\sigma}''\to\infty}\bar{\sigma}''\delta(\bar{\sigma}''-s)\right\}$	$\bar{s}'=\frac{1}{\bar{R}\bar{C}}\quad(\bar{\sigma}''=\infty)$
8		$\frac{1}{\bar{L}}$	$\frac{1}{\bar{L}}$	$\frac{1}{\bar{L}}\lim_{\bar{\sigma}\to0}\delta(\bar{\sigma}-s)$	$(\bar{\sigma}=0)$
9		$\frac{1}{\bar{R}}\delta(t)$	$\frac{\lambda}{\bar{R}}$	$\frac{1}{\bar{R}}\lim_{\bar{\sigma}\to\infty}\bar{\sigma}\,\delta(\bar{\sigma}-s)$	$(\sigma=\infty)$
10		$\bar{C}\,\delta'(t)$	$\bar{C}\lambda^2$	$\bar{C}\lim_{\bar{\sigma}\to\infty}\bar{\sigma}\left\{-\bar{\sigma}'\delta(\bar{\sigma}'-s)+\lim_{\bar{\sigma}''\to\infty}\bar{\sigma}''\delta(\bar{\sigma}''-s)\right\}$	$(\bar{\sigma}'=\infty,\bar{\sigma}''=\infty)$

Abb. 6. Grundfunktionen und Spektren der Relaxationsmechanismen

*) Entfällt wegen der imaginären Relaxationsfrequenzen.

Eine weitere Beziehung, der die Grundfunktionen des Modells genügen müssen, bezieht sich auf das Verhalten von $W(\lambda)$ für sehr kleine Frequenzen bzw. von $\Phi(t)$ für unendlich werdende Zeit. Sie läßt sich besonders einfach für die Funktion $\Phi(t)$ formulieren, deren Verlauf für sehr große Zeiten nur durch Rückstell- und Reibungskräfte bestimmt wird. $\Phi(t)$ darf deshalb für $t \to \infty$ höchstens linear mit der Zeit (reiner Fließvorgang), aber niemals stärker als linear wachsen.

$$\lim_{t\to\infty}\Phi(t) \sim t^n \qquad (0 \leq n \leq 1)\,. \qquad [20]$$

Aus Überlegungen, die analog zu den oben durchgeführten verlaufen, ergibt sich sofort, daß die Beziehung [20] wiederum für *jeden* einzelnen Mechanismus des Modells erfüllt sein muß.

$$\lim_{t\to\infty}\Phi_\nu(t) \sim t^n \qquad (0 \leq n \leq 1)\,. \qquad [21]$$

Dieser Forderung für das Verhalten von $\Phi_\nu(t)$ für unendlich werdende Zeit entspricht der Bedingung, daß der Realteil von $W(\lambda)$ für verschwindende Frequenz endlich bleiben muß.

$$\lim_{\omega\to0}W_\nu'(\omega) \neq \infty\,. \qquad [22]$$

Es können somit nur solche Retardationsmechanismen im Modell Verwendung finden, deren Grundfunktionen $W_\nu(\lambda)$ sowohl der Bedingung [18] als auch der Bedingung [22] genügen, bzw. deren Grundfunktionen $\Phi_\nu(t)$ sowohl die Bedingung [19] als auch die Bedingung [21] erfüllen. Dies soll im folgenden an Hand der Grundfunktionen $W_\nu(\lambda)$ im einzelnen untersucht werden.

Dazu ist in Abb. 7 das Grenzverhalten der Grundfunktionen für sinusförmige Erregung $W_\nu(\lambda)$ der Retardationsmechanismen 1–10 zusammengestellt, wobei die Real- und Imaginärteile der einzelnen Grundfunktionen der Abb. 5 entnommen wurden. Man sieht, daß nur die Grundfunktionen der Mechanismen 1, 4, 7 und 8 die Grenzbedingungen [18] *und* [22] erfüllen. Die Grundfunktionen der

Mechanismen 2, 3, 5, 9 und 10 stehen dagegen im Widerspruch zu den Grenzbedingungen und *entfallen* deshalb ebenso für die weiteren Betrachtungen wie der Mechanismus 6, dessen Retardationsfrequenzen nicht reell sind, was im Widerspruch zur Voraussetzung überkritischer Dämpfung der Mechanismen steht. Da ferner für ein Modell aus den Mechanismen 4 und 8 keine äquivalente Modelldarstellung vom *Maxwell*-Typ möglich ist[8]), soll auch auf den Mechanismus 4 bereits hier verzichtet werden, obwohl er das für die Retardationsmechanismen geforderte Grenzverhalten zeigt.

	$\omega \to 0$		$\omega \to \infty$	
	$W'(\omega)$	$W''(\omega)$	$W'(\omega)$	$W''(\omega)$
1	const.	$\sim \omega$	$\sim -\frac{1}{\omega^2}$	$\sim \frac{1}{\omega^3}$
2	const.	$\sim \omega^3$	$\sim \frac{1}{\omega^2}$	$\sim \frac{1}{\omega}$
3	— const.	$\sim \frac{1}{\omega}$	$\sim \frac{1}{\omega^2}$	$\sim \frac{1}{\omega}$
4	— const.	$\sim \frac{1}{\omega}$	$\sim -\frac{1}{\omega^2}$	$\sim \frac{1}{\omega^5}$
5	const.	$\sim \omega$	$\sim \frac{1}{\omega^2}$	$\sim \frac{1}{\omega}$
6				
7	— const.	$\sim \frac{1}{\omega}$	$\sim -\frac{1}{\omega^2}$	$\sim \frac{1}{\omega^3}$
8	const.	0	const.	0
9	0	$\sim \frac{1}{\omega}$	0	$\sim \frac{1}{\omega}$
10	$\sim -\frac{1}{\omega^2}$	0	$\sim -\frac{1}{\omega^2}$	0

Abb. 7. Grenzverhalten der Grundfunktionen für sinusförmige Erregung der Retardationsmechanismen

Damit reduziert sich das formal erweiterte Retardationsmodell (Abb. 3) auf das physikalisch sinnvolle erweiterte Modell mit drei verschiedenen Arten von Retardationsmechanismen, das in Abb. 8 dargestellt ist.

3.2. Konsequenzen für die Auswahl der Relaxationsmechanismen

Für jedes vorgegebene Retardationsmodell kann das zugehörige Relaxationsmodell berechnet werden, indem man von der Forderung nach Äquivalenz beider Modelle ausgeht. Es zeigt sich, daß es dabei nur wesentlich ist, *welche* Mechanismen in dem vorgegebenen Retardationsmodell überhaupt auftreten; die Anzahl und Dimensionierung der einzelnen Mechanismen ist dagegen von untergeordneter Bedeutung.

Teilt man nach diesem Gesichtspunkt die Retardationsmodelle ein, so ergeben sich für die drei zugelassenen Arten von Mechanismen 8, 7, 1 insgesamt sieben Kombinationen, von denen vier eine reine Induktivität 8 enthalten. Wir wollen uns auf diese – in Abb. 9 (linke Spalte) dargestellten – vier Modelle beschränken, die Stoffen mit einem rein (energie)elastischen Anteil entsprechen. Diese Beschränkung scheint physikalisch sinnvoll zu sein, da in fast allen Untersuchungen, die

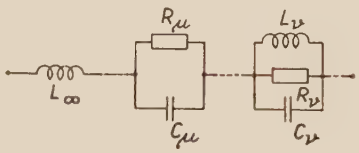


Abb. 8. Physikalisch sinnvolles erweitertes Retardationsmodell

im Rahmen der normalen Relaxationstheorie durchgeführt worden sind, die Existenz dieses rein elastischen Anteils ebenfalls vorausgesetzt wird. In mathematischer Hinsicht ist die Annahme eines rein elastischen Anteils allerdings nicht notwendig; jedoch verlaufen in diesem Fall die weiteren Betrachtungen besonders einfach.

Man findet die den Retardationsmodellen I–IV äquivalenten Relaxationsmodelle auf folgendem Weg:

1. Da sich die der Retardation angepaßte Grundfunktion $W(\lambda)$ additiv aus den Grundfunktionen $W_\nu(\lambda)$ der einzelnen Mechanismen zusammensetzt, kann man für die vier Retardationsmodelle zunächst unmittelbar aus dem Grenzverhalten ihrer Mechanismen (Abb. 7) das Grenzverhalten von $W'(\omega)$ und $W''(\omega)$ herleiten. Daraus läßt sich vermöge der aus der Bedingung $W\overline{W} = 1$ folgenden Beziehungen

$$\overline{W}' = \frac{W'}{W'^2 + W''^2} \qquad \overline{W}'' = \frac{W''}{W'^2 + W''^2} \qquad [23]$$

auch das Grenzverhalten der Funktionen $\overline{W}'(\omega)$ und $\overline{W}''(\omega)$ der *Retardationsmodelle* berechnen. Dieses Grenzverhalten muß mit dem Grenzverhalten der Relaxationsmodelle übereinstimmen, da beide Modelle äquivalente Zweipole sein sollen. Da sich die dem Relaxationsmodell angepaßte Grundfunktion $\overline{W}(\lambda)$ ihrerseits additiv aus den Grundfunktionen $\overline{W}_\varrho(\lambda)$ der einzelnen Relaxationsmechanismen zusammensetzt, be-

[8]) Die Begründung erfolgt im Abschnitt 3.2 (Fußnote 10).

deutet dies, daß beim Übergang vom Retardations- zum Relaxationsmodell zu dessen Darstellung nur solche Mechanismen zugelassen werden können, deren Grundfunktionen $\overline{W}_\varrho(\lambda)$ dem von dem Retardationsmodell geforderten Grenzverhalten von $\overline{W}(\lambda)$ nicht widersprechen. Ein solcher Widerspruch liegt vor, wenn für den betreffenden Relaxationsmechanismus die Funktion $\overline{W}_\varrho'(\omega)$ oder $\overline{W}_\varrho''(\omega)$ an der oberen Frequenzgrenze mit steigender oder an der unteren Frequenzgrenze mit fallender Frequenz langsamer abnimmt als die gleiche Funktion des vorgegebenen Retardationsmodells. Das Grenzverhalten der Grundfunktionen $\overline{W}_\varrho(\lambda)$ der Relaxationsmechanismen erhält man dabei – analog zu Abb. 7 – aus Abb. 6.

Durch eine derartige Untersuchung reduzieren sich die zur Darstellung der Retardationsmodelle geeigneten Relaxationsmechanismen auf die in Abb. 9 (rechte Spalte) angegebenen Mechanismen. Es ist dabei von ausschlaggebender Bedeutung, daß die durch die Relaxationsmechanismen gebildeten Modelle in ihrem Grenzverhalten nicht nur *keinen* Widerspruch mehr enthalten, sondern

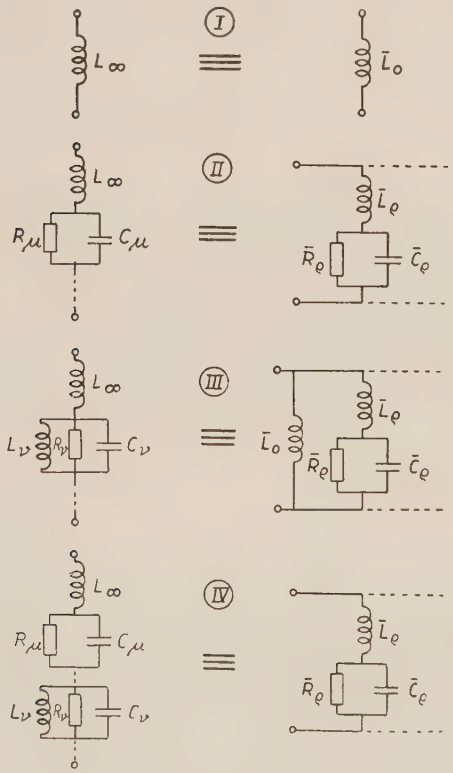


Abb. 9. Äquivalente erweiterte Retardations- und Relaxationsmodelle von Stoffen mit rein elastischem Anteil (Modellpaare I–IV)

das geforderte *Grenzverhalten genau erfüllen*. Die in Abb. 9 dargestellten Modellpaare sind also in ihrem *Grenzverhalten äquivalent*[9],[10]).

Über die Anzahl der zur Darstellung der Retardationsmodelle nötigen Relaxationsmechanismen ergeben sich – abgesehen von dem trivialen Fall des Modells I – vorläufig noch keine Aussagen.

2. Es ist noch der Beweis zu führen, daß die angegebenen Relaxationsmodelle nicht nur das Grenzverhalten der Retardationsmodelle befriedigen, sondern diese auch für *endliches* Argument darstellen. Für das Modellpaar I ist die Äquivalenz evident. Für die Modellpaare II–IV kann der Beweis im wesentlichen gemeinsam geführt werden: Aus dem Grenzverhalten der Funktion $\overline{W}''(\omega)$ der Retardationsmodelle kann man entnehmen, daß stets die Beziehung

$$\lim_{\omega \to \infty} \omega\, \overline{W}''(\omega) = 0 \qquad [24]$$

erfüllt ist. Unter Benutzung der Spektraldarstellung von $\overline{W}''(\omega)$ kann man dafür auch

$$\lim_{\omega \to \infty} \int_0^\infty s\, \bar{V}(s)\, \frac{\omega^2}{s^2 + \omega^2}\, ds = 0 \qquad [25]$$

schreiben. Diese Bedingung kann nur erfüllt sein, wenn das Spektrum $\bar{V}(s)$ positive *und negative* Anteile besitzt.

$$\bar{V}(s) = \sum_\varrho \bar{A}_\varrho'\, \delta(s - \bar{s}_\varrho') - \sum_\varrho \left|\bar{A}_\varrho''\right| \delta(s - \bar{s}_\varrho''). \qquad [26]$$

Die Einführung dieses Spektrums in Gl. [25] liefert die Bedingung

$$\sum_\varrho \bar{s}_\varrho'\, \bar{A}_\varrho' - \sum_\varrho \bar{s}_\varrho'' \left|\bar{A}_\varrho''\right| = 0\,. \qquad [27]$$

Wie man der Abb. 6 entnehmen kann, sind die Spektralamplituden eines Relaxationsmechanismus 2 aber ebenfalls durch eine der Gl. [27] analoge Beziehung miteinander verknüpft.

$$\bar{s}'\, \bar{A}' - \bar{s}'' \left|\bar{A}''\right| = 0\,. \qquad [28]$$

Daraus folgt unmittelbar, daß man das geforderte Spektrum [26] stets durch eine

[9]) Soll die Beschränkung auf reelle Spektralfrequenzen (überkritische Dämpfung) auch für die Relaxationsmodelle gelten, muß für die Retardationsmodelle II bzw. IV $L_\infty > R_\mu^2 C_\mu$ bzw. $L_\infty + \Sigma L_\nu > \Sigma R_\mu^2 C_\mu$ sein. Andernfalls ergeben sich im Relaxationsmodell Mechanismen mit komplexen Spektralfrequenzen (schwingungsfähige Gebilde).

[10]) Diese Untersuchungen liefern auch die Begründung dafür, daß wir oben auf den Retardationsmechanismus 4 verzichtet haben: Denn die Kombination von 4 und 8 ergibt ein Retardationsmodell, für das $\overline{W}'(\infty) \sim 1/\omega^5$ verläuft; ein derartiges Grenzverhalten kann jedoch von keinem der benutzten Relaxationsmechanismen wiedergegeben werden.

endliche Summe von Relaxationsmechanismen 2 interpretieren kann. Allerdings ist die Anzahl der zur Interpretation notwendigen Relaxationsmechanismen im allgemeinen von der Zahl der Retardationsmechanismen verschieden (vgl. Beispiel). Beim Relaxationsmodell III tritt noch ein Mechanismus 8 hinzu, dessen Dimensionierung jedoch unmittelbar aus dem Grenzverhalten angegeben werden kann (vgl. Beispiel).

Damit ist die Äquivalenz der Modellpaare I–IV vollständig bewiesen.

4. Zur Anwendung der Transformationsbeziehungen zwischen den Grundfunktionen und Spektren der erweiterten Relaxationstheorie

Es wurde bereits im Abschnitt 2.2 darauf hingewiesen, daß im Fall überkritischer Dämpfung der Mechanismen die Transformationsbeziehungen zwischen den Grundfunktionen und Spektren, die im Rahmen der normalen Relaxationstheorie gelten, grundsätzlich anwendbar bleiben.

Innerhalb der Gruppen Retardation und Relaxation treten dabei gegenüber der normalen Theorie keine besonderen Schwierigkeiten auf: Wenn die einzelnen Mechanismen überkritisch gedämpft sind, so sind es auch die Gesamtmodelle, so daß aus einer der drei Funktionen jeder Gruppe (zwei Grundfunktionen und eine Spektralfunktion) jeweils die beiden anderen Funktionen dieser Gruppe berechnet werden können.

Auf die Transformation *zwischen* den Gruppen Retardation und Relaxation muß dagegen näher eingegangen werden.

4.1. Transformation zwischen den Gruppen Retardation und Relaxation

Die Transformation zwischen den Gruppen Retardation und Relaxation wird am zweckmäßigsten über die Spektren durchgeführt. Wir beschränken uns hier auf die Transformation $V(s) \to \bar{V}(s)$, d. h. auf die Berechnung des Relaxationsmodells, welches dem vorgegebenen Retardationsmodell äquivalent ist.

Die Spektralanteile von $\bar{V}(s)$, deren Relaxationsfrequenzen $\bar{s}_\varrho \neq 0$ sind, werden durch das *verkürzte* Relaxationsspektrum $\bar{v}(s)$ dargestellt (vgl. Abb. 1).

$$\bar{v}(s) = \sum_{\varrho=1}^{P} \bar{A}_\varrho \, \delta(s - \bar{s}_\varrho) \,. \qquad [29]$$

Nach *B. Gross* (28) lassen sich die Amplituden $\bar{A}_\varrho$ und Spektralfrequenzen $\bar{s}_\varrho$ aus dem vorgegebenen Spektrum $V(s)$ mit Hilfe der Beziehungen

$$\bar{A}_\varrho = \frac{1}{K(s)\left(\frac{s}{s - \bar{s}_\varrho}\right)_{s=\bar{s}_\varrho}} \qquad [30]$$

mit

$$K(s) = \int_0^\infty V(\hat{s}) \frac{\hat{s}}{\hat{s} - s} \, d\hat{s} = \frac{K^{(P)}(s)}{K^*(s)} = \frac{\overset{P}{V}_{\varrho=1}(s - \bar{s}_\varrho)}{K^*(s)}$$

berechnen.

Die bei $\bar{s}_\varrho = 0, \infty$ auftretenden Spektralanteile werden von der Transformationsformel [30] *nicht* geliefert. Außer in dem trivialen Fall des Modells I tritt nur im Modell III (bei $\bar{s}_\varrho = 0$) ein solcher Spektralanteil auf; seine Amplitude $\bar{A}_0$ läßt sich jedoch unmittelbar angeben[11]):

$$\bar{A}_0 = \frac{1}{\bar{L}_0} \qquad [31]$$

mit

$$\bar{L}_0 = L_\infty + \sum_{\nu=1}^{N} L_\nu \,.$$

Bei der Anwendung der Transformation [30] ist nun folgendes zu beachten: Wie man leicht nachprüfen kann, lautet die für die Transformation $V(s) \to \bar{v}(s)$ maßgebende Funktion $K(s)$ im allgemeinsten Fall (Modell IV)

$$K(s) = \frac{K^{(P)}(s)}{K^*(s)} = K_\infty + \sum_\mu K_\mu(s) + \sum_\nu K_\nu(s) \qquad [32]$$

mit:

$$K_\infty = L_\infty;$$

$$K_\mu(s) = \frac{R_\mu \, s_\mu''}{s(s - s_\mu'')} \,;$$

$$K_\nu(s) = \frac{L_\nu \, s_\nu' \, s_\nu''}{(s - s_\nu')(s - s_\nu'')} \,.$$

Zur Durchführung der Transformation ist die Gleichung $K^{(P)}(s) = 0$ zu lösen, deren Nullstellen die Relaxationsfrequenzen $\bar{s}_1 \ldots \bar{s}_\varrho \ldots \bar{s}_P$ sind. Es zeigt sich, daß selbst für Retardationsmodelle, die *nur* aus überkritisch gedämpften Mechanismen bestehen, die Gleichung $K^{(P)}(s) = 0$ *komplexe* Nullstellen (Relaxationsfrequenzen) haben kann, das äquivalente Relaxationsmodell also in diesem Fall auch Mechanismen besitzt, die

[11]) Vgl. Abb. 6. Der Wert von $\bar{L}_0$ folgt z. B. durch Vergleich von $\bar{W}'(0)$ für das Retardations- und Relaxationsmodell.

nicht überkritisch gedämpft sind[12]). Im Rahmen der vorliegenden Betrachtungen müssen wir aber fordern, daß *beide* Modelle nur aus überkritisch gedämpften Mechanismen bestehen, also $K^{(P)}(s) = 0$ nur *reelle* Wurzeln besitzt. Ob dies der Fall ist, hängt im wesentlichen von der Größe von L_∞ ab. Die Entscheidung darüber gewinnt man am einfachsten, indem man die Funktionen $K_\mu(s)$, $K_\nu(s)$ der einzelnen Retardationsmechanismen graphisch aufträgt und mit der Geraden $-K_\infty = -L_\infty$ zum Schnitt bringt. Dieses Verfahren hat zudem den Vorteil, daß sich sofort Näherungswerte für die Wurzeln von $K^{(P)}(s) = 0$ ergeben[13]) (vgl. folgendes Beispiel).

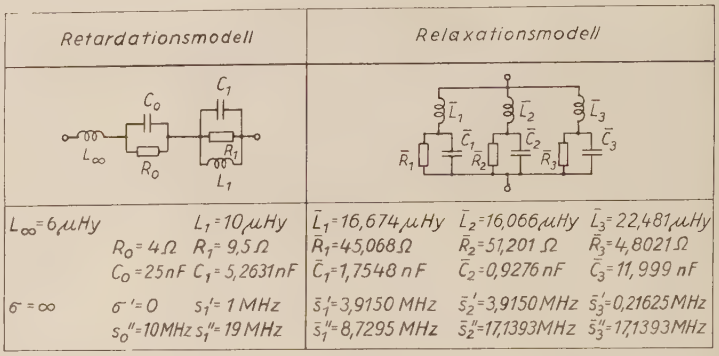

Retardationsmodell
Relaxationsmodell
C_1
C_0
L_∞
R_0
R_1
L_1
$\bar{L}_1$ $\bar{L}_2$ $\bar{L}_3$
$\bar{C}_1$ $\bar{C}_2$ $\bar{C}_3$
$\bar{R}_1$ $\bar{R}_2$ $\bar{R}_3$
$L_\infty = 6\,\mu Hy$ $L_1 = 10\,\mu Hy$
$R_0 = 4\,\Omega$ $R_1 = 9{,}5\,\Omega$
$C_0 = 25\,nF$ $C_1 = 5{,}2631\,nF$
$\bar{L}_1 = 16{,}674\,\mu Hy$ $\bar{L}_2 = 16{,}066\,\mu Hy$ $\bar{L}_3 = 22{,}481\,\mu Hy$
$\bar{R}_1 = 45{,}068\,\Omega$ $\bar{R}_2 = 51{,}201\,\Omega$ $\bar{R}_3 = 4{,}8021\,\Omega$
$\bar{C}_1 = 1{,}7548\,nF$ $\bar{C}_2 = 0{,}9276\,nF$ $\bar{C}_3 = 11{,}999\,nF$
$\sigma = \infty$ $\sigma' = 0$ $s_1' = 1\,MHz$
$s_0'' = 10\,MHz$ $s_1'' = 19\,MHz$
$\bar{s}_1' = 3{,}9150\,MHz$ $\bar{s}_2' = 3{,}9150\,MHz$ $\bar{s}_3' = 0{,}21625\,MHz$
$\bar{s}_1'' = 8{,}7295\,MHz$ $\bar{s}_2'' = 17{,}1393\,MHz$ $\bar{s}_3'' = 17{,}1393\,MHz$

Abb. 10. Beispiel äquivalenter erweiterter Modelle

4.2. *Transformationsbeispiel*[14])

Als Anwendungsbeispiel der Transformationsbeziehung [30] stellen wir uns die Aufgabe, das in Abb. 10 (linke Spalte) dargestellte Retardationsmodell in ein äquivalentes Relaxationsmodell überzuführen.

Das für die Transformation maßgebende $K(s)$ lautet:

$$K(s) = \frac{K^{(4)}(s)}{K^*(s)} = L_\infty + \frac{R_0\, s_0''}{s(s - s_0'')} + \frac{L_1\, s_1'\, s_1''}{(s - s_1')\,(s - s_1'')}$$

also (mit $v = s/\mathrm{MHz}$)

$$\frac{K(v)}{\mu\, Hy} = \frac{v^4 - 30\,v^3 + 257{,}3\,v^2 - 640\,v + 126{,}6}{\frac{1}{6}\,v\,(v - v_0'')\,(v - v_1')\,(v - v_1'')}$$

$$= \frac{(v - \bar{v}_1)\,(v - \bar{v}_2)\,(v - \bar{v}_3)\,(v - \bar{v}_4)}{\frac{1}{6}\,v\,(v - v_0'')\,(v - v_1')\,(v - v_1'')}\,. \qquad [33]$$

Die Relaxationsfrequenzen ergeben sich aus der Bedingung $K^{(4)}(v) = 0$. Um nachzuprüfen, ob alle vier Wurzeln dieser Gleichung reell sind, und um gleichzeitig Näherungswerte dieser Wurzeln zu erhalten, können die $K_\nu(v)$ der Mechanismen 7 und 1 graphisch addiert und mit der Geraden $-K_\infty = -L_\infty$ (Mechanismus 8) zum Schnitt gebracht werden, wie es Abb. 11 zeigt. Man sieht, daß für $L_\infty = 6\,\mu\, Hy$ *vier reelle* Schnittpunkte auftreten; diese geben Näherungswerte für die Relaxationsfrequenzen an, die unter Benutzung der Gleichung $K^{(4)}(v) = 0$ nach einem der üblichen Iterationsverfahren verbessert werden können.

Man erhält für die Relaxationsfrequenzen, sowie für die mit deren Hilfe nach Gl. [30] berechneten Spektralamplituden die Werte

$$\bar{s}_1 = 0{,}21625\ \mathrm{MHz} \qquad \bar{A}_1 = +\ 0{,}04505\ \mu\ \mathrm{Hy}^{-1}$$
$$\bar{s}_2 = 3{,}9150\ \mathrm{MHz} \qquad \bar{A}_2 = +\ 0{,}18946\ \mu\ \mathrm{Hy}^{-1}$$
$$\bar{s}_3 = 8{,}7295\ \mathrm{MHz} \qquad \bar{A}_3 = -\ 0{,}04877\ \mu\ \mathrm{Hy}^{-1}$$
$$\bar{s}_4 = 17{,}1393\ \mathrm{MHz} \qquad \bar{A}_4 = -\ 0{,}01899\ \mu\ \mathrm{Hy}^{-1} \quad [34]$$

und damit das Relaxationsspektrum

$$\bar{\nu}(s) = \bar{A}_1\,\delta(s - \bar{s}_1) + \bar{A}_2\,\delta(s - \bar{s}_2) + \bar{A}_3\,\delta(s - \bar{s}_3) + \bar{A}_4\,\delta(s - \bar{s}_4)\,. \qquad [35]$$

Durch Bildung der Produkte $\bar{s}_\varrho \bar{A}_\varrho$ zeigt sich, daß die *Summe* aller dieser Produkte verschwindet; es verschwinden aber nicht die Summen von jeweils *zwei* solchen Produkten, so daß *unmittelbar keine* Amplitudenpaare existieren, die durch Relaxationsmechanismen 2 interpretiert werden können.

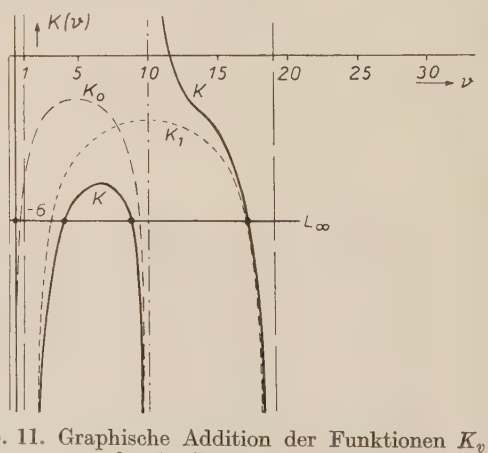


Abb. 11. Graphische Addition der Funktionen $K_\nu(v)$ für das Beispiel Abb. 10

Es kann jedoch – wie stets in solchen Fällen – eine Aufspaltung der Amplituden in interpretierbare Amplitudenpaare erfolgen, wie es Abb. 12 zeigt. Der eingeschlagene Weg geht aus der Abbildung deutlich hervor: Ausgehend von der Amplitude $\bar{A}_3 = \bar{A}_3''$ wurde der von einem Relaxationsmechanismus 2 geforderte Amplitudenanteil $\bar{A}_3'$ an der Stelle $\bar{s}_2$ berechnet, der kleiner als die bei $\bar{s}_2$ liegende Amplitude $\bar{A}_2$ ist. Das Amplitudenpaar $\bar{A}_3'$, $\bar{A}_3''$ ist also durch einen Mechanismus 2 interpretierbar. Für den verbleibenden Rest

---

[12]) Dies bedeutet, daß der Begriff „überkritische Dämpfung" überhaupt nur in Verbindung mit einer Angabe darüber sinnvoll ist, ob die überkritische Dämpfung für vorgegebenen Strom oder vorgegebenes Spannungsintegral oder in beiden Fällen besteht.

[13]) Die Wurzeln von $K^{(P)}(s) = 0$ sind mit denen von $K(s) = 0$ identisch.

[14]) Für die gewissenhafte Durchführung der Zahlenrechnungen, die bei diesem und anderen Beispielen erforderlich waren, gilt Herrn *Pfändner* mein besonderer Dank.

$\bar{A}_2' = \bar{A}_2 - \bar{A}_3'$ der Amplitude $\bar{A}_2$ wurde im nächsten Schritt die zugehörige Amplitude $\bar{A}_2''$ an der Stelle $\bar{s}_4$ berechnet. Der bei $\bar{s}_4$ verbleibende Rest $\bar{A}_4'' = \bar{A}_4 - \bar{A}_2''$ ergab dann schließlich bei $\bar{s}_1$ eine positive Amplitude $\bar{A}_4'$, die mit $\bar{A}_1$ übereinstimmt. Das Relaxationsspektrum [35] wird also durch folgende *drei Amplitudenpaare* dargestellt, die durch Relaxationsmechanismen 2 interpretierbar sind:

1. Mechanismus:
$\bar{A}_3' = +\,0{,}10874\,\mu\,\mathrm{Hy}^{-1}$ $\bar{A}_3'' = -0{,}04877\,\mu\,\mathrm{Hy}^{-1}$

2. Mechanismus:
$\bar{A}_2' = +\,0{,}08072\,\mu\,\mathrm{Hy}^{-1}$ $\bar{A}_2'' = -0{,}01844\,\mu\,\mathrm{Hy}^{-1}$

3. Mechanismus:
$\bar{A}_4' = +\,0{,}04340\,\mu\,\mathrm{Hy}^{-1}$ $\bar{A}_4'' = -0{,}000548\,\mu\,\mathrm{Hy}^{-1}$ [36]

Damit ergibt sich das zum Retardationsmodell äquivalente Relaxationsmodell in der Form der Abb. 10 (rechte Spalte). Es besteht aus drei Mechanismen, von deren zwei Relaxationszeiten jeweils eine mit der eines anderen Mechanismus übereinstimmt, so daß insgesamt nur vier statt sechs Relaxationszeiten auftreten. Die Schaltelemente der drei Relaxationsmechanismen ergeben sich dabei gemäß Abb. 6 aus den Spektralamplituden und Spektralfrequenzen.

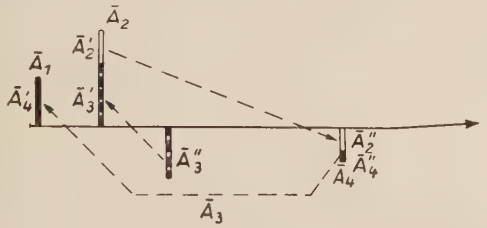


Abb. 12. Zur Interpretation des Relaxationsspektrums [35] durch Relaxationsmechanismen 2 (nicht maßstabsgetreu)

5. Vergleich einiger Ergebnisse anderer Autoren mit den entsprechenden Aussagen der Arbeit

Es hat sich gezeigt, daß die lineare phänomenologische Theorie der Relaxation konsequent zu einer Theorie der Resonanz-Relaxation erweitert werden kann.

Abschließend sollen einige Beziehungen, die andere Autoren bei der Berücksichtigung mikroskopischer Trägheitseffekte erhalten haben, mit den entsprechenden Beziehungen dieser Arbeit verglichen werden[15]).

5.1. Erweiterte Nachwirkungsfunktion von B. Gross

B. Gross (17) gab als Ansatz für eine erweiterte Nachwirkungsfunktion

$$\varphi(t) = 2\,\beta\, e^{-\frac{t}{\tau}}\,\mathfrak{Sin}\,\frac{t}{\sigma}\,, \qquad [37]$$

wobei $\varphi(t)$ die Ableitung des Deformationsverlaufes $\alpha(t)$ nach der Zeit für vorgegebenen Spannungssprung σ_0 [Ableitung von $\Phi(t)$] darstellt.

Durch die Transformation

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{1}{2}(s'' - s') \qquad [38]$$
$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{2}(s' + s'')$$

geht die Beziehung [37] in eine geläufige Form über:

$$\varphi(t) \equiv \frac{d}{dt}\left\{\frac{\alpha(t)}{\sigma_0}\right\} = \beta\,(e^{-s't} - e^{-s''t})\,. \qquad [39]$$

Man sieht sofort, daß diese Funktion mit der Ableitung von $\Phi(t)$ des Mechanismus 1 der Abb. 5

$$\frac{d}{dt}\{\Phi(t)\} = \frac{L\,s'\,s''}{s'' - s'}\,(e^{-s't} - e^{-s''t}) \qquad [40]$$

identisch ist.

5.2. Erweiterte Dispersionsformel von Fröhlich

Fröhlich (19) gibt eine erweiterte Dispersionsformel für die komplexe Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = \varepsilon' - i\,\varepsilon''$ an, die des öfteren in der Literatur zur Interpretation von Meßergebnissen benutzt worden ist, welche auf Resonanzrelaxation hinweisen:

$$\frac{\varepsilon(i\,\omega) - \varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)} = \frac{1}{2}\left\{\frac{s_0 - i\,\omega_0}{(s_0 - i(\omega_0 - \omega)} + \frac{s_0 + i\,\omega_0}{s_0 + i(\omega_0 + \omega)}\right\}.^{16}) \qquad [41]$$

Führt man die Größen

$$\left.\begin{aligned} s' &= s_0 - i\,\omega_0 \\ s'' &= s_0 + i\,\omega_0 \end{aligned}\right\} \qquad \begin{aligned} s_0^2 + \omega_0^2 &= s'\,s'' \\ 2\,s_0 &= s' + s'' \end{aligned} \qquad [42]$$

ein, so kann man die Gl. [41] in die Form bringen

$$\varepsilon(\lambda) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{2}\left\{\frac{(s' + s'')\,\lambda + s'\,s''}{(s' + \lambda)\,(s'' + \lambda)} + \frac{s'\,s''}{(s' + \lambda)\,(s'' + \lambda)}\right\}. \qquad [43]$$

Eine derartige Grundfunktion läßt sich gemäß Abb. 5 durch ein Modell aus Mechanismen 8, 2 und 1 realisieren, wie es Abb. 13

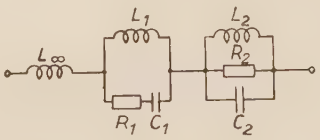


Abb. 13. Modell für das Dispersionsverhalten der komplexen Dielektrizitätskonstante nach *Fröhlich*

[15]) Es handelt sich dabei in allen Fällen um Ergebnisse, die sich auf das *Retardationsverhalten* beziehen. Über die in der vorliegenden Arbeit auch diskutierten Zusammenhänge mit dem Relaxationsverhalten konnten keine von anderer Seite durchgeführten Untersuchungen ermittelt werden.

[16]) *Fröhlich* definiert die komplexe Dielektrizitätskonstante mit *positivem* Imaginärteil $\varepsilon = \varepsilon' + i\,\varepsilon''$. In diesem Fall vertauscht sich das Vorzeichen von ω in der Formel.

zeigt. Denn unter der Spezialisierung

$$s_1' = s_2' = s'; \quad s_1'' = s_2'' = s''; \quad L_1 = L_2 = L \quad [44]$$

lautet die zugehörige Grundfunktion

$$W(\lambda) = L_\infty + L\left\{\frac{(s'+s'')\lambda + s's''}{(s'+\lambda)(s''+\lambda)} + \frac{s's''}{(s'+\lambda)(s''+\lambda)}\right\}, \quad [45]$$

die wegen

$$\left.\begin{aligned} W(\infty) &= L_\infty \\ W(0) &= L_\infty + 2L \end{aligned}\right\} \quad L = \frac{1}{2}\{W(0) - W(\infty)\} \quad [46]$$

auch geschrieben werden kann:

$$W(\lambda) = W(\infty) + \frac{W(0) - W(\infty)}{2}\left\{\frac{(s'+s'')\lambda + s's''}{(s'+\lambda)(s''+\lambda)} + \frac{s's''}{(s'+\lambda)(s''+\lambda)}\right\}. \quad [47]$$

Unter Beachtung der Verkopplung der Retardationsfrequenzen s', s'' mit den Schaltelementen des Modells (vgl. Abb. 13) und der Beziehungen [42] erhält man sofort die Zusammenhänge zwischen den Schaltelementen und den von *Fröhlich* benutzten Größen:

$$\begin{aligned} L_\infty &\sim \varepsilon(\infty) \\ L_1 = L_2 &\sim \frac{1}{2}\{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)\} \\ \frac{1}{C_1} = \frac{1}{C_2} &\sim \frac{1}{2}(s_0^2 + \omega_0^2)\{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)\} \\ R_1 &\sim \frac{1}{4 s_0}(s_0^2 + \omega_0^2)\{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)\} \\ R_2 &\sim s_0\{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)\}. \end{aligned} \quad [48]$$

Der *Fröhlich*schen Dispersion entspricht also das Retardationsmodell der Abb. 13. Die Mechanismen 2 und 1 sind dabei im Gegensatz zu den im Rahmen der vorliegenden Arbeit behandelten Fällen *unterkritisch* gedämpft. Während jedoch der Fall unterkritisch gedämpfter Systeme durchaus möglich scheint, können gegen diese Dispersionsformel insofern Bedenken aufkommen, als sie nicht die Grenzbedingung $\lim_{\omega \to \infty} \omega W'' = 0$ erfüllt, da der Mechanismus 2 dieser Forderung widerspricht, wie oben gezeigt wurde.

5.3. *Erweiterte Dispersionsformel von Sack, Meixner, Kästner*

Sack (22) gibt für die komplexe Polarisation P in zweiter Näherung die aus statistischen Betrachtungen gewonnene Beziehung

$$P(i\omega) = \frac{P_0}{1 + i\omega\tau_0 - \omega^2\tau_0/\beta} \quad [49]$$

an. Die gleiche Beziehung erhält *Meixner* (24) von allgemeinen Betrachtungen der statistischen Thermodynamik ausgehend, sowie auch *Kästner* (23). Diese Formel geht durch die Transformation

$$\tau_0 = \frac{1}{s'} + \frac{1}{s''} \qquad \beta = s' + s'' \quad [50]$$

mit $i\omega = \lambda$ in die Beziehung

$$P(\lambda) = \frac{P_0 s' s''}{(s'+\lambda)(s''+\lambda)} \quad [51]$$

über, die durch einen Retardationsmechanismus 1 der Abb. 5 realisiert wird.

5.4. *Erweiterte Dispersionsformel von Harper und O'Dwyer*

Harper und *O'Dwyer* (20) erhielten aus statistischen Betrachtungen als erste Näherung für den Verlauf der komplexen Dielektrizitätskonstante

$$\varepsilon(i\omega) = \frac{\text{const}}{(1 + i\omega\tau)^2}. \quad [52]$$

Man sieht durch die Transformation $\tau = \frac{1}{s}$, daß diesem Verlauf ein Retardationsmechanismus 1 der Abb. 5 zugeordnet werden kann, dessen Retardationsfrequenzen identisch sind (Grenzfall überkritischer Dämpfung, $s' = s'' = s$).

Aus den angeführten Vergleichen ist zu ersehen, daß sich die einzelnen Ergebnisse, die andere Autoren bei Berücksichtigung mikroskopischer Trägheitskräfte auf anderem Wege gefunden haben, in völliger Übereinstimmung mit den Aussagen dieser Arbeit befinden.

Für freundliche Hinweise und sein förderndes Interesse an der Arbeit bin ich Herrn Prof. Dr. *Holzmüller* dankbar verbunden. Weiterhin ist es mit ein Bedürfnis, auch an dieser Stelle Herrn Dr. *Kästner* für die Anregung zu diesen Untersuchungen und für wertvolle klärende Gespräche herzlich zu danken.

Zusammenfassung

Die Arbeit geht von Einwänden aus, die in der Literatur sowohl von experimenteller als auch von theoretischer Seite gegen die Gültigkeit der Relaxationstheorie erhoben worden sind. Zur Beseitigung der auftretenden Diskrepanzen wurde der naheliegende Weg verfolgt, die mikroskopischen Trägheitseffekte zu berücksichtigen, die bei molekularen Umlagerungen eines relaxierenden Mediums auftreten.

Es konnte an Hand elektrischer Modelle des mechanischen Verhaltens gezeigt werden, daß sich durch Einführung von Massen in die Modellmechanismen der Relaxationstheorie erweiterte Mechanismen finden lassen, aus denen Retardationsmodelle aufgebaut werden können, deren phänomenologisches Verhalten die experimentell gefundenen Abweichungen von Relaxationsverhalten beschreibt und den theoretischen Einwänden gegen die Relaxationstheorie Rechnung trägt.

Für die wichtige Gruppe von Stoffen mit rein elastischem Anteil wurde gezeigt, daß die erweiterten Retardationsmodelle in äquivalente Relaxationsmodelle übergeführt werden können.

Die erweiterten Modelle gehen für den Grenzfall verschwindender Massen in die Modelle der normalen Relaxationstheorie über.

Die vorliegenden Betrachtungen beschränken sich auf den Fall überkritischer Dämpfung der Modelle, was im Sinne einer Korrektur des Grenzfalles verschwindender Masse zu rechtfertigen ist.

Die den erweiterten Modellen entsprechenden erweiterten Grundfunktionen und Spektren sind durch die Transformationsbeziehungen der normalen Relaxationstheorie transformierbar.

Schrifttum

1) *Kästner, S.* und *E. Schlosser*, Kolloid-Z. **152**, 116 (1957).
2) *Schlosser, E.* und *S. Kästner*, Kolloid-Z. **155**, 97 (1957).
3) *Kästner, S.*, Kolloid-Z. **156**, 142 (1958).
4) *Kästner, S.*, Kolloid-Z. **157**, 133 (1958).
5) *Kästner, S.*, Kolloid-Z. **157**, 144 (1958).
6) *Catsiff, C.* und *A. V. Tobolsky*, J. Appl. Phys. **25**, 145 (1954).
7) *Fitzgerald, E. R.*, J. chem. Phys. **27**, 1180 (1957).
8) *Dryden, J. S.* und *W. Jackson*, Nature **162**, 656 (1948).
9) *Scherer, P. C.* und *M. K. Testerman*, J. Polymer Sci. **7**, 549 (1951).
10) *Saxton, J. A.*, Proc. Roy. Soc. (A) **213**, 473 (1952).
11) *Schulz-Du Bois, E.*, Z. Phys. **144**, 76 (1956).
12) *Pauley, J. L.* und *M. K. Testerman*, J. Polymer Sci. **21**, 437 (1956).
13) *Joffe, W. A.* und *G. I. Chwostenko*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **118**, 709 (1958).
14) *Powles, J. G.*, Trans. Farad. Soc. **44**, 802 (1948).
15) *Müller, F. H.* und *Chr. Schmelzer*, Erg. exakt. Naturwiss. **25**, 359 (1951).
16) *Sack, R. A.*, Kolloid-Z. **134**, 16 u. 83 (1953) (Sonderheft 2. Marburger Diskussionstagung).
17) *Gross, B.*, Kolloid-Z. **138**, 65 (1954).
18) *Debye, P.*, Phys. Z. **35**, 101 (1934).
19) *Fröhlich, H.*, Theory of Dielectrics (Oxford 1949) S. 99.
20) *Harper, P. G.* und *H. H. O'Dwyer*, Proc. Phys. Soc. (A) **68**, 1184 (1955).
21) *Gross, E. P.*, J. chem. Phys. **23**, 1415 (1955).
22) *Sack, R. A.*, Proc. Phys. Soc. (B) **70**, 402 (1957).
23) *Kästner, S.*, Ann. Phys. (7) **3**, 82, (1959).
24) *Meixner, J.*, Z. Phys. **149**, 624 (1957).
25) *Kegel, G.*, Kolloid-Z. **135**, 125 (1954).
26) *Wallot, J.*, Einführung in die Theorie der Schwachstromtechnik (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1948).
27) *Müller, F. H.*, Erg. exakt. Naturwiss. **17**, 165 (1938) S. 178.
28) *Gross, B.*, Mathematical Structure of the Theories of Viscoelasticity (Paris 1953) (Nr. 1190 der Sammlung „Actualités Scientifiques").

Aus dem Eduard-Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

Neue Ergebnisse über die innerkristalline Quellung

Von Armin Scholz

Mit 1 Tabelle

(Eingegangen am 17. August 1960)

Die innerkristalline Quellung wurde vor 30 Jahren zunächst als eindimensional verlaufender Vorgang von *U. Hofmann* u. Mitarb. am Graphitoxyd (1) und dem Tonmineral Montmorillonit (2) entdeckt.

Es handelt sich bei diesen um Verbindungen, deren Aufbau einem Schichtgitter entspricht.

Die eindimensionale innerkristalline Quellung ist beschreibbar als die reversible Aufnahme von Wasser (oder anderen geeigneten Flüssigkeiten) zwischen den Schichten eines Kristalls, wobei der röntgenographisch ziemlich genau meßbare Schichtabstand vom Wasserdampfpartialdruck und der Temperatur abhängt.

Mittlerweilen wurde das Verhalten zahlreicher Substanzen mit Schichtstruktur gegenüber Quellungsflüssigkeiten untersucht (3). Als Erweiterung dieser Beobachtungen fand in den letzten Jahren *Armin Weiss* (4) an Verbindungen mit Faserstruktur eine entsprechende zweidimensionale innerkristalline Quellung.

Neuere Beobachtungen deuten auf einen *Unterschied im Ausmaß der innerkristallinen Quellung hin, je nachdem die quellfähige Substanz der flüssigen oder der (gesättigten!) Gasphase des Quellungsmittels* ausgesetzt ist, was im folgenden kurz als „Flüssig-Quellung" und „Gas-Quellung" bezeichnet ist.

In Tab. 1 sind von einigen Tonmineralen mit Schichtstruktur die Schichtabstände mitgeteilt, welche sich im Gleichgewicht mit H_2O bei der Gas- und der Flüssig-Quellung einstellen. Das Zeichen ∞ soll beliebig große Schichtabstände anzeigen, die weniger durch das Quellungsgleichgewicht sondern mehr durch die Abmessungen des gesamten Systems Mineral-Wasser begrenzt sind, weil der ursprüngliche Zusammenhalt zwischen den Schichten verloren gegangen ist.

Die Werte entstammen Präzisionsmessungen von Straumanisaufnahmen, die mit Cu-Kα-Strahlung in Kammern vom $\varnothing$ = 114,6 mm aufgenommen wurden. In den Abständen der Interferenzringe auf den Röntgenfilmen konnten Unterschiede von $^1/_{10}$ mm sicher erfaßt werden. Die Schichtabstände ließen sich aus Reflexen bis zur 3. Ordnung berechnen.

Tabelle 1

Eindimensionale innerkristalline Quellung bei einigen Tonmineralen für 20° C, mit H_2O als Quellungsmittel. Es sind die d_{001}-Werte in Å angegeben

Quellung in	Na-Batavit	Saponit	Mg-Montm. I	Montm. II	Na-Montm.	Montm. Nr. 25
flüssigem H_2O	14,92	15,45	18,75	19,0	∞	∞
gesättigtem H_2O-Dampf	14,80	15,20	18,55	18,0	19,0	19,0

Bei den zur Quellung verwendeten Substanzen, die zum Teil mit einheitlichen austauschfähigen Kationen belegt waren, handelt es sich im einzelnen um:

Na-Batavit (5), *Saponit* von Groschlattengrün (6),

Mg-Montmorillonit I, aus Beidellit I von Unterrupsroth (6) durch einheitliches Belegen mit austauschfähigen Mg-ionen,

Montmorillonit II, an anderer Stelle als Beidellit II (6) bezeichnet,

Na-Montmorillonit, aus Bentonit von Geisenheim durch einheitliches Belegen mit austauschfähigen Na-ionen (7),

Montmorillonit Nr. 25 von Upton, Wyoming, USA.

Bei der Flüssig-Quellung wurden jeweils eine zerriebene (Achatschale) Substanzprobe und Wasser in ein Markröhrchen gefüllt, das nach Einstellen des Gleichgewichtes (12 Std.) zugeschmolzen wurde, und anschließend das Röntgenogramm aufgenommen.

Für die Gas-Quellung wurden mit den Substanzen gefüllte Markröhrchen in evakuierten Exsikkatoren aufbewahrt, die noch Wasser enthielten, um eine gesättigte H_2O-Atmosphäre zu erzeugen. Am Deckel der Exsikkatoren bestätigten kondensierte Wassertröpfchen, daß jeweils der Gasraum tatsächlich mit Wasserdampf gesättigt war. In zwei Tagen hatten sich die Gleichgewichte eingestellt. Unmittelbar nach dem Öffnen der Exsikkatoren wurden die zur Röntgenaufnahme entnommenen Glaskapillaren zugeschmolzen, was in spätesten 5 sec geschehen war.

Wie Tab. 1 zeigt, ergeben sich in allen untersuchten Fällen deutliche Unterschiede zwischen der Gas- und der Flüssig-Quellung. Dies scheint im Widerspruch mit thermodynamischen Grundsätzen zu stehen, nach denen der Gleichgewichtszustand unbeeinflußt davon sein sollte, ob das H_2O aus flüssiger oder (mit dieser koexistierender) gasförmiger Phase angeboten wird.

Doch gelingt eine Deutung jener Beobachtungen durch eine *Erweiterung der chemischen Thermodynamik*, ganz ähnlich wie für die kürzlich beschriebene anomale Dampfdruckerhöhung bei Wasser-Ton-Gemischen (8).

Ein ausführlicher Bericht über jene erweiterte Thermodynamik (9) soll einer Darstellung in anderem Zusammenhang vorbehalten bleiben, während hier nur kurz auf folgende Ergebnisse der Theorie hingewiesen sei:

Das chemische Potential einer Flüssigkeit hängt von Art und Größe ihrer Grenzfläche ab und wird vergrößert, wenn die Flüssigkeit einen in ihr unlöslichen Festkörper benetzt. Nimmt man an, das Quellungsgleichgewicht der erwähnten Substanzen liege fest durch Koexistenz der H_2O-Phasen in und außerhalb des Zwischenschichtraumes, so ist in flüssigem Wasser ein höherer Schichtabstand zu erwarten als in gesättigtem Wasserdampf. Dabei ist das Gleichgewicht von den Mengen der Phasen abhängig.

Die Größe des Effektes sollte neben der spezifischen Oberfläche der Tonminerale auch von der Stärke derjenigen Kräfte abhängen, welche die Schichten zusammenhalten. Beim Na-Montmorillonit sowie dem Montmorillonit Nr. 25 ist die Flüssig-Quellung schon einem Lösungsvorgang ähnlich. Hier dürften die Schichtkräfte also geringer sein als bei den anderen Mineralen in Tab. 1, was größere Unterschiede zwischen den Gas-/Flüssig-Quellungen bedingt. Die in der Tabelle zusammengefaßten Ergebnisse stimmen damit überein.

Zur *Kinetik* der innerkristallinen Quellung ist zu betonen, daß man es mit beträchtlichen Geschwindigkeiten zu tun hat. Das zeigen folgende Versuche. Verschiedene Batavitproben, deren Teilchendurchmesser in der Größenordnung von $^1/_{100}$ mm lagen, wurden in Exsikkatoren mit geeigneten Wasserdampfdrucken in verschiedene Quellungszustände gebracht, vom niedrigsten (9,81Å) bis zum höchsten (14,80 Å). Dabei wurden die Batavite sowohl in Markröhrchen als auch in Wägegläschen dem Wasserdampf ausgesetzt. Nachdem sich das Gleichgewicht eingestellt hatte, konnten die Markröhrchen unmittelbar nach Öffnen der Exsikkatoren zugeschmolzen werden. Die anschließenden Röntgenaufnahmen zeigten die den Wasserdampfdrucken entsprechenden Quellungszustände.

Aus den Wägegläschen wurde jeweils eine ausreichende Menge nochmals zerrieben und in einem Markröhrchen zur Röntgenaufnahme vorbereitet. Diese Operation dauerte vom Öffnen der Exsikkatoren bis zum Zuschmelzen der Röhrchen in jedem Fall weniger

als eine Minute. Dennoch hatte sich in dieser Reihe bereits wieder das Quellungsgleichgewicht für lufttrockene Proben eingestellt. Dieselbe Beobachtung wurde auch an Bataviten gemacht, die bis zu 1 Monat bei 400° C erhitzt waren. Dieser Befund mag bei der Beurteilung von in der Literatur mitgeteilten Meßwerten einiges Interesse verdienen.

Es ist mir ein herzliches Anliegen, Herrn Prof. Dr.-Ing. *Ulrich Hofmann* für sehr fördernde Gespräche auch an dieser Stelle zu danken. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte die Arbeiten, indem sie Röntgenapparate zur Verfügung stellte.

Zusammenfassung

Neuere Versuche über die innerkristalline Quellung decken einen Unterschied auf, je nachdem die quellfähige Substanz der flüssigen oder der (gesättigten!) Gasphase des Quellungsmittels ausgesetzt ist. Dieser als „Flüssig-Quellung" und „Gas-Quellung" bezeichnete Effekt ist eine der experimentellen Bestätigungen von Voraussagen, die sich aus einer Erweiterung der chemischen Thermodynamik ergeben.

Schrifttum

1) *Hofmann, U.* und *A. Frenzel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1248 (1930).
2) *Hofmann, U., K. Endell* und *D. Wilm*, Z. Krist. (A) **86**, 340 (1933).
3) Vgl. Zusammenfassung bei *U. Hofmann*, Kolloid-Z. **169**, 58 (1960) und in loc. cit. (4).
4) *Weiss, A.*, Chem. Ber. **91**, 487 (1958); vgl. auch loc. cit. (3).
5) *Weiss, A.* und *U. Hofmann*, Z. Naturforschg. **6b**, 405 (1951).
6) *Weiss, A., G. Koch* und *U. Hofmann*, Ber. DKG **32**, 12 (1955).
7) *Hofmann, U., R. Fahn* und *A. Weiss*, Kolloid-Z. **151**, 97 (1957).
8) *Scholz, A.*, Naturwiss. (im Druck).
9) *Scholz, A.*, Dissert. (Darmstadt 1960).

Aus dem Lehrfach für Kolloidchemie der Universität Kiel

Über die Spinnbarkeit kolloider Systeme

Von Heinrich Thiele und Herbert Lamp

Mit 9 Abbildungen in 11 Einzeldarstellungen und 5 Tabellen

(Eingegangen am 20. Januar 1960)

Die als Spinnbarkeit bekannte Eigenschaft gewisser Kolloidsysteme, reversibel flüssige Fäden zu bilden, findet sich bei Lösungen chemisch sehr verschiedener Substanzen wie Seifen, Kautschuk, Hg-sulfosalicylsäure, Polyuronsäuren, Mucinen und bei vielen Ausgangslösungen für Kunstfasern. Für Klebstoffe ist die Spinnbarkeit von besonderem Interesse – das gilt auch für biologische Systeme.

Aufbauend auf *Tammann* und *Tampke* (1), *Jochims* (2) und *Erbring* (3) wurde durch Messen der maximalen Fadenlänge gefunden (4):

1. Spinnbare Systeme enthalten langgestreckte, lyophile bewegliche Teilchen kolloider Dimensionen. 2. Ihrer chemischen Natur nach sind sie an keine Stoffklasse gebunden, es können anorganische oder organische, natürliche oder synthetische Stoffe sein. 3. Die Fäden können einmal aus Hauptvalenzketten bestehen wie beim Kautschuk. Oder sie können durch Nebenvalenzen gebildete sogen. Assoziationskolloide sein wie die Seifen. Schließlich können mesomere Zustände vorkommen wie bei Kieselsäure und Hg-Sulfosalicylsäure mit einmal mehr homöopolaren und dann mehr heteropolaren Haupt- und Nebenvalenzen. 4. Zugleich mit der Spinnbarkeit findet man stets anomales Verhalten der Viskosität.

An zwei möglichst gut definierten Kolloiden, wie Polyvinylalkohol-Borsäure und Polyacrylsäure, wurde nun der Einfluß verschiedener Parameter untersucht.

I. Polyvinylalkohol

aus Polyvinylacetat durch Verseifen, liefert bei Oxydation mit Chromsäure und alkalischer Hydrolyse Aceton und Essigsäure, was auf 1,3-Hydroxyle schließen läßt (5). Nach *McLaren* und *Davies* (6) sowie *Flory* und Leutner (7) oxydiert Perjodsäure langsam, was auf 1,2% von 1,2-Diolen deutet, wie *Deuel* und *Neukom* bestätigen (8). Aus Röntgendaten ergibt sich Vorherrschen der 1,3-Struktur (9), Identitätsperiode 2,52 AE. Zunächst sollten alle OH räumlich gleich liegen (10, 11, 12), aber *Bunn* fand später *d*- und *l*-Formen gleichzeitig (13). Heute sieht man die OH als statistisch verteilt an. Endgruppen sind nicht genau bekannt. *Marvel* und *Inskeep* plädieren für CHO-Gruppen (14), *Clark* und *Blout* finden im UV 0,4% CO und einige CH_3, ob End- oder Seitengruppen bleibt offen (15). Nach Messungen der Viskosität ist nach *Kuhn-Mark-Houwink* $[\eta] = K \cdot M^a$. *Dialer, Patat* und *Vogler* finden Werte von $K = 3{,}0 \cdot 10^{-3}$ und von $a = 0{,}5$ für c in g/100 ml (16).

Tabelle 1

Polyvinylalkohol-fraktion	$[\eta]$	$\overline{M}_v$	$\overline{P}_v$
N 30–98	0,032	11400	260
N 50–98	0,06	40000	910
N 70–98	0,084	78400	1780

Molekulargewicht $\overline{M}_v$ und Polymerisationsgrad $\overline{P}_v$ von drei zur Verfügung stehenden Fraktionen wurde bestimmt. Hierzu dienten Viskosimeter nach *Ubbelohde*, Wasserwert 167,73 bei 20° C. Aus 10 Messungen wurde gemittelt, der maximale Fehler war $\pm$ 0,08%.

II. Polyvinylalkohol-Borsäure

Borat erhöht die Viskosität von Polysacchariden (17, 18). *Deuel* und *Neukom* führen dies auf Bildung von Komplexen zurück (8), wie sie bei Monomeren untersucht sind (19, 20, 21, 22, 23). Wir haben aus Stärkesolen mit Borat spinnbare Lösungen erhalten (4). Mucin und Galaktan werden spinnbar (8). Auch Polyvinylalkohol wird mit Borat spinnbar und gibt ein einfach gebautes System, dazu geeignet, um zugleich daran Spinnbarkeit, Viskosität und Gelbildung zu untersuchen.

Aus der Lösung wurde mit 5 cm/sec ein Faden gezogen und dessen Länge gemessen (4). Glasstabdurchmesser 0,5 cm, Eintauchtiefe 0,64 cm. Mittlerer Fehler der Mittelwerte aus 10 Messungen maximal 3%.

η_{rel} wurde mit 4 *Ubbelohde*-Viskosimetern gemessen. Trotz der Unterschiede von 3 bis 20000 centi-Poise wurden 100 sec nicht unterschritten. Turbulenz, Strukturviskosität und *Hagenbach*-Effekt blieben klein. Die Mittelwerte aus 5 Messungen bei 20 ± 0,01° hatten bis $\eta_{rel} = 10000$ einen mittleren Fehler von maximal 0,1%. Bei 10000 bis 20000 wurden 3 Einzelwerte gemessen – Fehler 1–2%. Systeme mit über 20000 cP wurden als Gele bezeichnet.

Ergebnisse

Einfluß der Kettenlänge: Drei Proben PVA mit $\overline{M}_v$ 11400, 40000 und 78400 wurden zu 1,5 bis 2% gelöst. Borat wurde im Verhältnis Q – das ist der Quotient Borat/PVA in Mol und Grundmol (= 44) – zu 0%, zu 50% und zu 100% mit NaOH neutralisiert, bezogen auf NaH_2BO_3.

In Abb. 1 ist log η_{rel} gegen $\overline{P}_v$ und $\overline{M}_v$ aufgetragen.

Ohne Borat steigt η_{rel} linear an. Borat verschiebt die Gerade parallel zu niederen Werten. Die Kurve für 2% PVA mit reiner Borsäure bricht bei $\overline{M}_v$ 40000 ab, und ein weißlicher, kautschukartiger Niederschlag flockt aus. Zunehmende Neutralisation und damit zunehmende Dissoziation ergibt steileren, nichtlinearen Anstieg – um so steiler, je mehr der PVA-Boratkomplex dissoziiert. Bei 2% entsteht ein hochelastisches Gel mit η_{rel} über 20000.

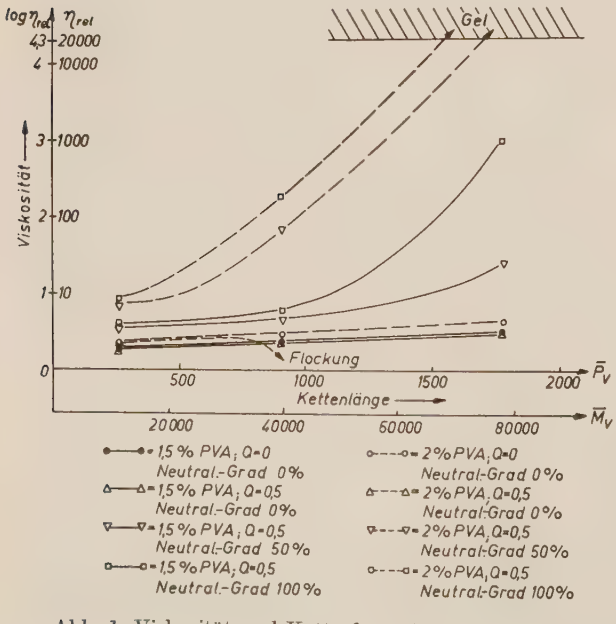


Abb. 1. Viskosität und Kettenlänge bei Polyvinylalkohol-Borsäure

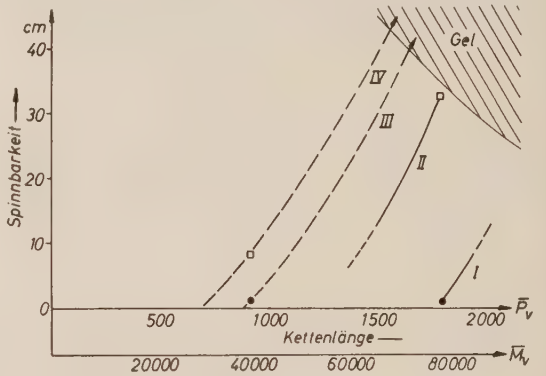


Abb. 2. Spinnbarkeit und Kettenlänge

In Abb. 2 ist die *Spinnbarkeit* aufgetragen gegen die Kettenlänge $\overline{P}_v$ und gegen $\overline{M}_v$, dabei entsprechen die Kurven I und II 1,5% PVA, sowie III und IV 2% PVA, Kurven I und III 50%, sowie II und IV 100% Neutralisation der im Verhältnis $Q = 0,5$ zugefügten Borsäure.

Bei 1,5% PVA und 50% Neutralisation zeigen sich erst beim $\overline{M}_v$ 78000 Anzeichen von Spinnbarkeit (I). Bei 100% Neutralisation ist beim $\overline{M}_v$ 40000 noch keine Spinnbarkeit, aber schon bei 78400 wird eine Spinnbarkeit von 35,7 cm gemessen (II). Bei 2% PVA und 50% Neutralisation beginnt die Spinnbarkeit von $\overline{M}_v$ 40000 an. Bei 78400 ist über das Maximum hinaus bereits der Zustand des hochelastischen Gels erreicht (III). Bei 100% Neutralisation hat das System mit $\overline{M}_v$ 40000 eine Fadenlänge von 8,2 cm, bei 78400 ist wieder der Zustand des Gels erreicht (IV). Daraus ergibt sich: Im Gebiet von 1,5 bis 2% PVA hängt der log η_{rel} linear ab vom Polymerisationsgrad. Borsäure im Verhältnis $Q = 0,5$ vermindert die Viskosität und flockt bei über 2% bei

$\overline{P}_v$ über 1700 aus. Zunehmende Dissoziation der Borsäure läßt log η_{rel} steiler und nicht linear ansteigen, bis bei 2% und $\overline{P}_v$ 1700 das hochelastische Gel erscheint. Spinnbarkeit tritt wieder auf beim Übergehen vom Sol zum Gel— *vor* dem Gel nur unter ganz bestimmten Bedingungen in engen Grenzen bei 1,5–2% PVA der Polymerisationsgrade 600–2000 mit Borsäure im $Q = 0{,}5$ und 50 bis 100%iger Neutralisation.

Grad der Neutralisation und Dissoziation

Nun wurden Reihen von 1,5%igen PVA-Lösungen hergestellt vom $\overline{M}_v = 78400$ mit Borat im Verhältnis $Q = 0{,}125/0{,}167/0{,}25/0{,}5$ und 0,667, welche zunehmend mit NaOH neutralisiert waren, Abb. 3.

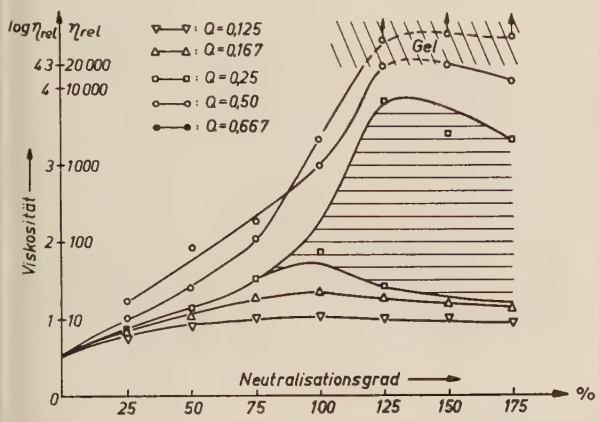


Abb. 3. Viskosität und Dissoziation

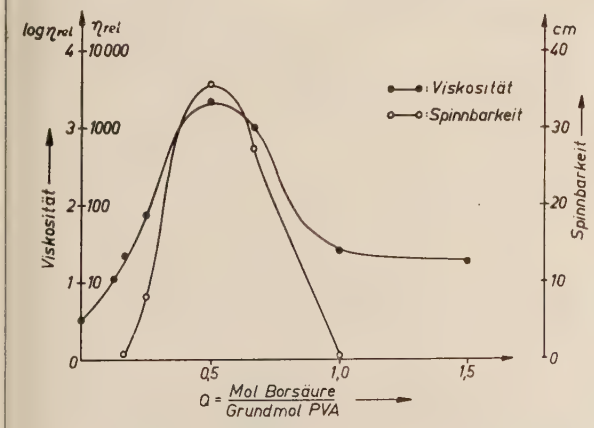


Abb. 4. Spinnbarkeit und Viskosität

Bei $Q = 0{,}125$ und 0,167 steigt die Viskosität mit zunehmender Dissoziation bis 100% leicht an. Mit mehr NaOH sinkt sie wieder etwas ab. Bei $Q = 0{,}25$ steigt sie bis zum Neutralisationsgrad 100 stärker an. Mit mehr NaOH ändern sich nun die Eigenschaften sprunghaft: Plötzliches Ansteigen über zwei Zehnerpotenzen oder Absinken auf niedere Werte.

Ähnlich wie die Viskosität verläuft die Spinnbarkeit, Abb. 4. Das bedeutet beide Male eine zunehmende gegenseitige Behinderung der Fäden. Auch hier läßt sich das Gebiet der Spinnbarkeit genau abgrenzen. Der Quotient 0,5 mit 1 Mol Borat auf 2 Grundmole Polyvinylalkohol ergibt maximale Viskosität und gleichzeitig maximale Spinnbarkeit. Diese Zahl halten wir fest und variieren nun die Konzentration des Kolloids und den Grad der Neutralisation und damit der Dissoziation des Borats.

Die Viskosität einer Lösung von reinem Polyvinylalkohol steigt exponentiell mit der Konzentration; log η_{rel} gegen c bildet eine Gerade, entsprechend dem Viskositätsgesetz von *Arrhenius* (32). Mit Borsäure $Q = 0{,}5$ ist die Kurve parallel verlagert zu niederen Werten, bei Konzentrationen bis 1,5 PVA. Bei höherer Konzentration erscheint die weißliche, gummiartige Flockung. Wird die Borsäure nun mit NaOH ansteigend neutralisiert, so steigt log η_{rel} zunächst linear, aber über 1,3% um so steiler, je mehr die Borsäure dissoziiert ist. Die Spinnbarkeit erscheint bei 1,3% PVA und 100% Neutralisation, steigt bei 1,5% steil an und verschwindet wieder; dafür erscheint bei 1,6% das hochelastische Gel, Abb. 5. Auch bei sehr kleinen Konzentrationen des PVA-Borats findet man Abweichungen, ganz ähnlich denen, die man bei Polyelektrolyten kennt. PVA-Borat verhält sich wie ein Polyelektrolyt. Monomere

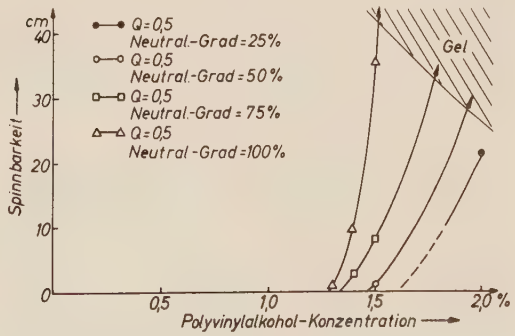


Abb. 5. Spinnbarkeit und Solkonzentration

mehrwertige Alkohole erhöhen den Dissoziationsgrad von Borat, aber PVA erhöht als Polyalkohol nur geringfügig, hierauf hat schon *Saito* hingewiesen (24).

Das Wiederansteigen der Werte von η_{spez}/c bei fallender Konzentration ist typisch für

Polyelektrolyte. Fadenförmige Polyelektrolyte sind nach *Fuoss* und *Strauss* zunächst ein mehr oder weniger durchspültes Knäuel (25). Mit zunehmender Verdünnung und damit zunehmender Dissoziation und Aufladung der ionisierten Gruppen stoßen sich diese immer mehr ab – damit müssen sich die Knäuel entfalten und die Fäden sich strecken. Dieser Kurvenverlauf läßt sich mathematisch formulieren. Nach *Fuoss* (26) kann man setzen

$$\frac{\eta_{\text{spez}}}{c} = \frac{A}{1 + B\sqrt{c}} .$$

Extrapolieren von η_{spez}/c auf $c = 0$ ($\sqrt{c} = 0$) ergibt A, welches identisch ist mit dem Wert $[\eta]$. A hängt etwa vom Quadrat des Molekulargewichtes ab. In $[\eta] = K \cdot M^a$ wäre dann $a = 2$, was nach *Kuhn* maximaler Streckung entspricht (27). B hat ebenfalls physikalische Bedeutung. Der Nenner ist ein Maß für die elektrostatische Abschirmung innerhalb des Knäuels. Zum Polyion als Lösungstropfen gehört eine Ionensphäre. Aber die Gesamtladung verteilt sich radial verschieden. B als ein Maß für die Abschirmung im Knäuel müßte mit der Dielektrizitätskonstante steigen (28).

Hinzufügen von monomeren Ionen läßt die Viskosität absinken durch Abschirmen des elektrostatischen Feldes, welches beim Verdünnen die Knäuel entfaltet. Bei genügend hoher Elektrolytkonzentration verläuft die Kurve wie bei Fadenmolekülen *ohne* Ladung. a nimmt dabei Werte an von 0,5 bis 1, wie für undurchspülte Knäuel verlangt.

Verdünnte Lösungen von Polyvinylalkohol-Borsäure verhalten sich qualitativ wie Polyelektrolyte, gehorchen aber *nicht* der Gleichung von *Fuoss*. Hier werden sich Gleichgewichte einstellen, bei denen in der Lösung freie Borationen bleiben, welche dann als monomere Ionen das völlige Entfalten der Knäuel verhindern.

Nun gilt die Theorie der Polyelektrolyte nur für verdünnte Lösungen. Für konzentriertere Lösungen mit Spinnbarkeit fehlen theoretische Grundlagen bisher. Weil sich spinnbare PVA-boratlösungen in kleiner Konzentration wie Polyelektrolyte verhalten, fragen wir uns, ob ihre Eigenschaften allgemein bei Polyelektrolyten zu erwarten sind. Hierzu wurde als ein bekannter, typischer Polyelektrolyt die Polyacrylsäure untersucht.

III. Polyacrylsäure

In der Polyacrylsäure $(C_3H_4O_2)_n$ sind die COOH statistisch verteilt (45). Lösungen von Polyacrylat in 2 n NaOH gehorchen dem Viskositätsgesetz $[\eta] = K_M \cdot M$. Der Exponent der *Kuhn-Mark-Houwink*-Gleichung ist 1. K_M wurde von *Staudinger* (31) zu $2{,}9 \cdot 10^{-4}$ (c in Grundmol/lit) bestimmt. Damit kann man $\bar{M}_v$ und $\bar{P}_v$ viskosimetrisch bestimmen. Uns standen drei Fraktionen mit verschiedener Kettenlänge zur Verfügung. Sie wurden in 4 bis 10%ige Lösung gebracht, klar filtriert und gegen bidest. Wasser dialysiert. Die wahre Konzentration wurde dann ermittelt durch Eindampfen und Trocknen bei 65° oder durch konduktometrische Titration. Die relative Viskosität wurde wie zuvor gemessen – Fehlergrenze maximal ± 0,1%.

Einsetzen der Werte von η_{spez}/c und Auftragen gegen c ergab drei Kurven, die bis $c = 0$ extrapoliert mit $K_M = 2{,}9 \cdot 10^{-4}$ die Werte der folgenden Tabelle ergaben.

Tabelle 2

Polyacrylsäure-fraktion	$[\eta]$	$\bar{M}_v$	$\bar{P}_v$
K 75	8,9	31000	430
K 78	11,6	40000	560
K 189	15,6	54000	750

In der Abb. 6 ist die relative Viskosität der völlig mit NaOH neutralisierten Polyacrylsäure gegen $\bar{M}_v$ und $\bar{P}_v$ aufgetragen. Der log η_{rel} steigt etwas mehr als linear, und zwar um so mehr, je mehr Na-Polyacrylat in

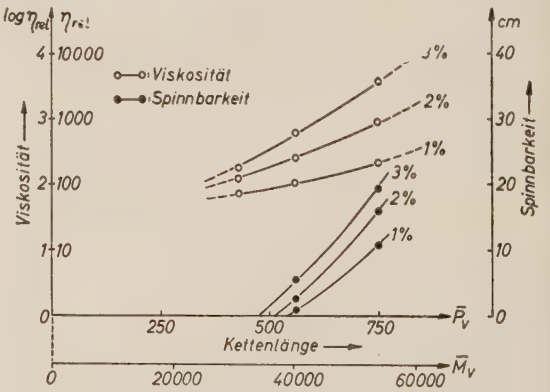


Abb. 6. Viskosität von Polyacrylat und Kettenlänge, dazu Spinnbarkeit

Lösung ist. Gleichzeitig ist die Spinnbarkeit eingetragen. Bei $\bar{P}_v = 430$ ist keine Spinnbarkeit, bei $\bar{P}_v = 560$ am 1%igen Sol beginnt sie und steigt bei $\bar{P}_v = 750$ auf Werte von 10 cm. Bei 2% steigt sie von 3 cm auf 16 cm und bei 3% von 5 cm auf 19 cm. Trägt man Viskosität und Spinnbarkeit gegen den Grad der Neutralisation der Polyacrylsäure auf, so steigt log η_{rel} zunächst

stark, dann schwächer bis zum Neutralpunkt, um danach wieder abzusinken. Die Kurven für verschiedene Kettenlängen laufen etwa parallel, Spinnbarkeit und Viskosität verhalten sich wieder ähnlich – mit Maximalwerten am Neutralpunkt. Im Bereich von 1–3% steigt die Viskosität fast linear mit der Konzentration; und zwar verlaufen die Kurven um so steiler, je länger die Fadenmoleküle sind. Die Spinnbarkeit verläuft nicht linear, die Kurven sind nach oben gekrümmt. Insgesamt ergibt sich eine Ähnlichkeit mit Polyvinylalkohol-Borat, aber das Übergehen vom nichtspinnbaren in den spinnbaren Zustand erfolgt mehr *fließend* und *nicht sprunghaft*. Und dann bildet Polyacrylat *nicht* wie Polyvinylalkohol-Borat hochelastische Gele.

IV. Diskussion

1. Polyvinylalkohol

Nach *Dialer*, *Vogler* und *Patat* (16) entspricht der PVA der *Kuhn-Mark-Houwink*-Gleichung $[\eta] = K \cdot \bar{M}^a$, worin $K = 3 \cdot 10^{-3}$ und $a = 0{,}5$ (c in g/100 ml). $a = 0{,}5$ bedeutet, daß in verdünnter Lösung nichtdurchspülte Knäuel vorliegen. Bei unendlicher Verdünnung kann man für den Durchmesser eines Knäuels $d_K = \sqrt{\bar{h}^2}$ setzen, worin $\bar{h}$ den mittleren End- zu Endabstand des Knäuels darstellt (33).

Das Viskositätsgesetz von *Einstein* (34) ermöglicht dann bei Kenntnis von $[\eta]$ und $\bar{M}$ die Molekülmasse abzuschätzen nach

$$[\eta] = \frac{2{,}5 \cdot N_L \cdot v}{\bar{M}}$$

$$= \frac{2{,}5 \cdot N_L}{\bar{M}} \cdot \frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot \frac{\left(\sqrt{\bar{h}^2}\right)^3}{8}$$

$$d_K = \sqrt{\bar{h}^2} = \sqrt[3]{\frac{[\eta] \cdot \bar{M}}{7{,}9 \cdot 10^{23}}} \; ; c \text{ in g/cm}^3 .$$

Weiterhin gilt:

$$Q = \frac{L_{max}}{\sqrt{\bar{h}^2}} = \frac{L_R \cdot \bar{P}}{\sqrt{\bar{h}^2}}$$

$$A_m = \frac{\bar{h}^2}{L_R \cdot \bar{P}}$$

$$s = \frac{A_m}{L_R}$$

$$Z = \frac{P}{S} .$$

Hierin bedeuten:

$[\eta]$ = Grenzviskositätszahl;
$\bar{M}$ = Mittleres Molekulargewicht;
$\bar{P}$ = Mittlerer Polymerisationsgrad;
v = Volumen des Molekülknäuels;
$d_K = \sqrt{\bar{h}^2}$ = Durchmesser des Molekülknäuels;
Q = Quellungsgrad;
L_{max} = Maximale Länge der Molekülkette;
L_R = Röntgenlänge des Grundmoleküls = $2{,}52 \cdot 10^{-8}$ cm;
A_m = Statistisches Vorzugselement (= derjenige Teil des Fadenmoleküls, den man sich – unabhängig von den Nachbarelementen – als frei orientierbar vorstellen darf);
s = Zahl der Grundmole im A_m;
Z = Zahl der A_m im Molekül;
N_L = *Loschmidt*-Zahl = $6{,}023 \cdot 10^{23}$.

In Tabelle 3 sind die berechneten Werte für drei Fraktionen PVA aufgeführt.

Tabelle 3

Polyvinylalkoholfraktion	N 30–98	N 50–98	N 70–98
$[\eta]$ (c in g/cm³)	32	60	84
$\bar{M}$	11400	40000	78400
$\bar{P}$	260	910	1780
L_{max}	$655 \cdot 10^{-8}$ cm	$2290 \cdot 10^{-8}$ cm	$4500 \cdot 10^{-8}$ cm
$d_K = \sqrt{\bar{h}^2}$	$77 \cdot 10^{-8}$ cm	$145 \cdot 10^{-8}$ cm	$203 \cdot 10^{-8}$ cm
Q	8,5	15,8	22,1
Z	72	250	490
s	3,62	3,65	3,65
A_m	$9{,}1 \cdot 10^{-8}$ cm	$9{,}2 \cdot 10^{-8}$ cm	$9{,}2 \cdot 10^{-8}$ cm

Aus Sedimentation, Diffusion und Viskosität ermittelt *Dialer* (16) $A_m = 8{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm und $d_K = \sqrt{\bar{h}^2} = 147 \cdot 10^{-8}$ cm für eine Fraktion des PVA von $P = 1000$.

Legt man Viskositätswerte endlicher Konzentration zugrunde, wird für $d_K = \sqrt{\bar{h}^2}$ ein *scheinbarer* Knäueldurchmesser erhalten, welcher größer ist als der tatsächliche und mit steigender Konzentration zunimmt. In Abb. 7 ist dieser Durchmesser $\sqrt{\bar{h}^2_{eff}}$ und das scheinbare statistische Vorzugselement $A_{m\,eff}$ aufgetragen gegen die Konzentration bei Polyvinylalkohol vom $\bar{P}_v = 1780$ ohne und mit Borsäure.

Bei reinem Polyvinylalkohol steigt der Durchmesser $\sqrt{\bar{h}^2_{eff}}$ mit c nur wenig und nahezu linear an. *Mit* Borsäure verläuft die Kurve ähnlich und bricht bei $c = 0{,}015$ g pro ml ab: Flockung. Ebenso verläuft die Kurve für $A_{m\,eff}$. Der Polyvinylalkohol ändert seinen Zustand als undurchspültes Knäuel mit ziemlich konstantem Durchmesser mit wachsendem c kaum. Das geringe Anwaschen ist zum größten Teil auf zunehmende intermolekulare Wechselwirkung zurückzuführen. Da-

mit stimmt überein, daß η_{rel} von c gemäß der Gleichung von *Arrhenius* abhängt.

Wenn sich der Durchmesser nicht ändert, kann man berechnen, bei welchem c unter Annahme kubisch dichter Kugelpackung vollständige Raumerfüllung eingetreten ist. Dann müssen die Moleküle ihren Zustand diskreter Kugeln verlieren und sich verknäueln. Bei der Fraktion

$$d_K = \sqrt{\bar{h}^2} = 200 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

wäre dies bei $c = 0{,}023$ g/ml erreicht.

Die gegenüber reinem Polyvinylalkohol niederen Werte von log η_{rel} und $\sqrt{\bar{h}^2}$ sowie $A_{m\,eff}$ mit Borsäure im Verhältnis $Q = 0{,}5$ zeigen, daß Borat die Molekülknäuel kontrahiert. Bei mehr als 0,015 g/ml aggregieren sie und flocken aus. Borsäure bildet zwar mit

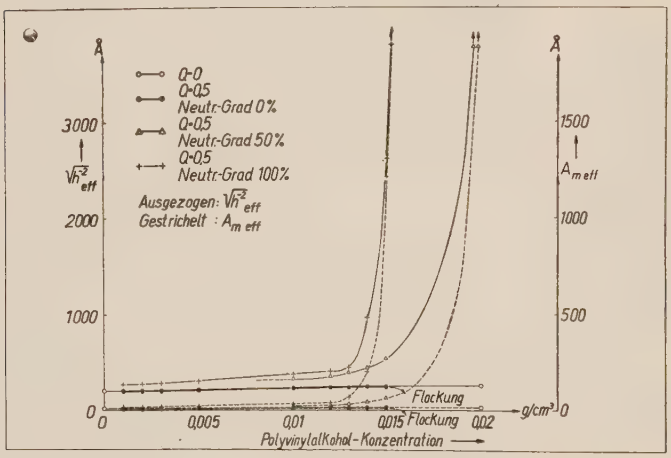


Abb. 7. Knäueldurchmesser und statistisches Vorzugselement gegen Konzentration

Polyvinylalkohol Komplexverbindungen, aber ihre Dissoziation wird kaum erhöht. Nach *Saito* verringert Blockieren der OH-Gruppen durch die Borsäure die Hydrophilie (24). Daher flockt mehr Borsäure das Ganze aus. Durch Messen der Strömungsdoppelbrechung wird dieses Bild gestützt. Beim Polyvinylalkohol mit $\bar{M}_v = 68400$ bis zu $c = 0{,}015$ g/ml fand *Joly* selbst bei hohem Gradienten von 4800 sec^{-1} keine Anisotropie.

In diesen Lösungen können demnach keine anisometrischen Teilchen mit über 750 Å Länge oder keine globulären Teilchen mit einem Durchmesser von über 350 Å vorliegen. Bei 0,015 g/ml mit Borsäure $Q = 0{,}5$ erscheint Fließanisotropie, verursacht durch wenige große, schwach doppelbrechende Teilchen – wahrscheinlich beginnende Flockung. Ihre mittlere Länge ist 4000 Å. In diesem Zustand ist das System schon schwach getrübt und flockt bei höherer Konzentration aus.

Bei 50–100% Neutralisation wächst der scheinbare Knäueldurchmesser bis zu etwa 0,013 g/ml linear bis auf etwa das Doppelte von etwa 200 Å, während sich $A_{m\,eff}$ etwa vervierfacht. Bei weiterem Zunehmen von c steigen $\sqrt{\bar{h}^2_{eff}}$ und $A_{m\,eff}$ steil bis auf irreale Werte an (Abb. 8). Die Wendepunkte der Kurve fallen zusammen mit dem Auftreten der Spinnbarkeit.

Bei 50 und 100% Neutralisation werden bis zu 0,013 g/ml neben einer weiteren Erhöhung der Wechselwirkung die Knäuel aufgeweitet. Oberhalb einer kritischen Konzentration ändert sich das System rasch und geht vom Zustand einer Quasi-Kugelsuspension in den Zustand des fließelastischen, spinnbaren Sols aus Fadenmolekülen über. Diese sind zunächst labiler, dann zunehmend stabiler, räumlich immer mehr und mehr bis zum hochelastischen Gel vernetzt. Diese Deutung wird wiederum durch Messungen der Strömungsdoppelbrechung bestätigt, welche wir Herrn Dr. *M. Joly*, Institut Pasteur, Paris verdanken.

Unterhalb von 1,3% PVA mit Borsäure $Q = 0{,}5$ und 100% Neutralisation ist keine Fließanisotropie vorhanden. Bei 1,5% PVA, Borsäure mit $Q = 0{,}5$, Neutralisationsgrad 100 im Gebiet hoher Viskosität, Fließelastizität und Spinnbarkeit tritt ein intensiver photo-elastischer Effekt auf. Dieser wird nicht durch Orientierung der Teilchen verursacht, sondern durch eine Deformation der gesamten Struktur des Systems durch die Scherung (*Joly*).

Eine molekulartheoretische Betrachtung wird hier fragwürdig, denn $\sqrt{\bar{h}^2_{eff}}$ und $A_{m\,eff}$ werden irreal. Die Ursache liegt in der Struktur der PVA-Borat-Komplexe. Grundsätzlich muß man unterscheiden zwischen der Mono-Diol- und der Di-Diol-Struktur. Beide sind bei *mono*meren Hydroxylverbindungen nachgewiesen und untersucht (19, 21, 22, 23, 8). *Saito* hat für PVA-Bor*säure* Monodiole durch Gleichgewichtsdialyse nachgewiesen (24). *Deuel* hält den gummiartigen, weißlichen Niederschlag für Monodiol- und die hochelastischen Gele für Di-Diolstrukturen.

Unterhalb der jeweils voneinander abhängigen Grenzkonzentrationen von Polyvinylalkohol und *Borsäure* entsprechen die Lösungen denen normaler Polymerer oder normaler Polyelektrolyte in niederer Konzentration. Dabei bilden PVA und Bor*säure* *Mono*diole. Bei höherer Konzentration tritt Fließanisotropie auf – vermutlich durch Aggregation. Danach kommt es zum Ausflocken. Dagegen entsprechen PVA-*Borate* zunächst normalen Polyelektrolyten. Die Knäuel entfalten sich, die Viskosität nimmt zu, Spinnbarkeit tritt auf. Später wird diese überlagert oder abgelöst durch das hochelastische Gel, dessen Brücken oder Haftpunkte man durch Di-Diol-Brücken deuten kann. Das Gebiet der Spinnbarkeit ist der Übergangszustand [Metastase *Ostwalds* (35)], in welchem die intermolekularen Wechselwirkungen auf die Polyelektrolyt-Eigenschaften zurückzuführen sind. Diese werden überlagert oder verstärkt durch räumliche, festere Vernetzung. Überschreitet die Zahl oder Festigkeit dieser Haftpunkte einen gewissen Grad, wird der spinnbare Zustand abgelöst durch den des hochelastischen Gels.

2. Polyacrylsäure

Eine analoge Betrachtung ist auf Polyacrylsäure nicht anzuwenden, weil hier keine Quasi-Kugel-Suspension vorliegt, sondern ein Polyelektrolyt im Sinne von *Fuoss*. Nur für große Verdünnung bei großem Überschuß monomerer Ionen ist, da die *Kuhn-Mark-Houwink*-Gleichung mit $a = 1$ gilt, der Zustand des völlig durchspülten Knäuels erwiesen. *Kuhn* gibt für A_m 25–26 Å an. Für unsere Fraktionen berechnen sich daraus die Werte der Tabelle 4.

Tabelle 4

Polyacrylsäure-fraktion	K 75	K 78	K 189
$\overline{M}_v$	31000	40000	54000
$\overline{P}_v$	430	560	750
L_{max}	$1084 \cdot 10^{-8}$ cm	$1411 \cdot 10^{-8}$ cm	$1890 \cdot 10^{-8}$ cm
A_m	$25 \cdot 10^{-8}$ cm	$25 \cdot 10^{-8}$ cm	$25 \cdot 10^{-8}$ cm
$\sqrt{\bar{h}^2}$	$165 \cdot 10^{-8}$ cm	$189 \cdot 10^{-8}$ cm	$217 \cdot 10^{-8}$ cm
Q	6,6	7,5	8,7
Z	43	56	75
s	10	10	10
$[\eta]_{ber}$	114	133	150

Legt man die aus Viskositätsmessungen in 2 n NaOH gefundenen Werte zugrunde, so ergeben sich folgende Zahlen (Tab. 5):

Tabelle 5

Polyacrylsäure-fraktion	K 75	K 78	K 189
$[\eta]_{beob}$ (c in g/cm³)	123,6	161,1	216,7
A_m	$26 \cdot 10^{-8}$ cm	$29 \cdot 10^{-8}$ cm	$32 \cdot 10^{-8}$ cm
$\sqrt{\bar{h}^2}$	$170 \cdot 10^{-8}$ cm	$201 \cdot 10^{-8}$ cm	$246 \cdot 10^{-8}$ cm
Q	6,4	7,0	7,7
Z	41	49	59
s	10,5	11,4	12,7

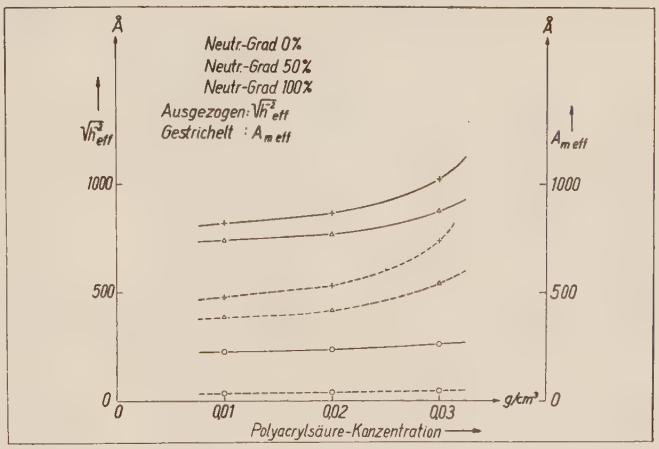


Abb. 8. Polyacrylsäure, $\sqrt{\bar{h}^2}$ und $A_{m\,\mathrm{eff}}$ gegen c

Alle Werte stimmen hinreichend überein. In Abb. 9 sind nun $\sqrt{\bar{h}^2_{\mathrm{eff}}}$ und $A_{m\,\mathrm{eff}}$ berechnet aus der Viskosität bei endlicher Konzentration und verschiedenen Graden der Neutralisation (Dissoziation) gegen c aufgetragen, (Abb. 8).

Im Gegensatz zu PVA gibt es bei der Polyacrylsäure keine sprunghafte Änderung. Der Übergang in den spinnbaren Zustand bei Erhöhen von c ist fließend. Hier fehlt die Vernetzung zum hochelastischen Gel völlig. Spinnbarkeit tritt erst auf bei $\sqrt{\bar{h}^2_{\mathrm{eff}}}$ von 7–800 AE, während Polyvinylalkohol-Borat bereits bei 4–500 AE spinnbar wird.

Spinnbarkeit als ein visko-elastischer Zustand

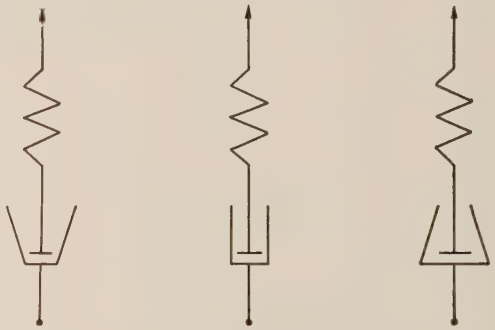
Bei spinnbaren Systemen hat die Fließelastizität Bedeutung (2, 3, 35). Spinnbarkeit und Elastizität laufen aber nicht einfach parallel oder symbat (4). *Pfeiffer* (36)

fand bei Protoplasma mit steigender Elastizität zunächst steigende Spinnbarkeit, aber bei weiterer Erhöhung der Elastizität fiel die Spinnbarkeit wieder ab. Das gleiche haben wir beim PVA-Borat vor uns. Beides muß seine Ursache in einer Struktur des kolloiden Systems haben. Solche Strukturen haben konzentrierte Lösungen neutraler Linearpolymerer durch gegenseitige Beeinflussung ihrer Fadenmoleküle. Der gelähnliche Zustand wäßriger Polyelektrolyte bis hinunter zu 1–2% wird nicht einer gegenseitigen Verknäuelung zugeschrieben, sondern einer intermolekularen, elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Doppelschichten nach *Busse* (37). *Inagaki* konnte durch wenig Elektrolyt die Spinnbarkeit von Na-Carboxymethylzellulose erhöhen (38). Die Spinnbarkeit sollte zunehmen, weil sie zusammenhängt mit der Möglichkeit, daß sich Fadenmoleküle oder Fadenmizellen in Zugrichtung mechanisch orientieren lassen(39). Ursache von Elastizität und Spinnbarkeit ist eine Netzstruktur eines halbflüssigen Kolloidsystems. Zur Spinnbarkeit muß es mehr flüssig sein – biegsame lange Fäden müssen noch genügend gegeneinander beweglich sein, aber schon etwas aneinander haften. Fadenmizellen und Polyelektrolyte bilden solche Fäden im Grenzzustand genügender intermolekularer oder intermizellarer elektrostatischer Wechselwirkung ihrer Ladungen und Doppelschichten. Das Netz kann loser werden, dann findet man Thixotropie. Das Netz kann aber auch fester werden – dann werden die Fäden zu einem elastischen Gel vernetzt. So findet man als Vorstufe zu der Vorzone im ionotropen Gel beim Eindiffundieren von Ca-Ionen in Na-Alginat kurzzeitig Spinnbarkeit (40).

Es liegt nahe, die Spinnbarkeit als einen besonderen viskoelastischen Zustand in einem einfachen mechanischen Modell verständlich zu machen. Hierzu stehen a) Feder und b) Kolben im Zylinder zur Verfügung, welche in den Modellen nach *Kelvin* (41), *Voigt* (44) und nach *Maxwell* (42) auf verschiedene Weise verbunden sind. *Nakagawa* (43) hat Viskosität und Elastizität mit einem Oszillationsviskosimeter gemessen und mit der Spinnbarkeit verglichen. Beim Einsetzen seiner Werte in die *Maxwell*-Gleichung ergibt sich eine Relaxationszeit von 0,5 sec, welche gerade im Gebiet der beobachteten Spinnbarkeit liegt. Aber an einem pastösen Stärkesol mit gleicher Viskosität und gleicher Elastizität findet er keine Spinnbarkeit und interpretiert, daß das Stärkesol nicht durch *Maxwell*, sondern durch *Kelvin-Voigt* darzustellen ist.

Vielfach verwendet man auch Modelle mit drei oder vier Elementen nach *Kelvin-Voigt* oder nach *Maxwell*, welche man auf verschiedene Weise koppelt. Mit zunehmender Zahl der Grundeinheiten verlieren solche Modelle als wesentlichen Vorteil ihre Anschaulichkeit – im übrigen weiß man, daß es nur grobe Modelle sind.

Zur bildhaften Veranschaulichung von Thixotropie, Viskoelastizität und Spinnbarkeit schlagen wir zwei neue einfache Modelle vor. Feder und Kolben im Zylinder sind wieder Grundeinheiten (Abb. 10).



Thixotropie Viskoelastizität Spinnbarkeit

Abb. 9. Bei mechanischer Beanspruchung nimmt die Viskosität ab, sie bleibt gleich oder sie nimmt zu

Die normale *Viskoelastizität* in der *Mitte* der Abb. 9 wird wie bisher dargestellt. *Links* davon zeigt die *Thixotropie* bei mechanischer Einwirkung *ab*nehmende Viskosität – der Zylinder *weitet* sich nach oben hin. *Rechts* davon zeigt die *Spinnbarkeit* eine bei mechanischer Beanspruchung *zu*nehmende Viskosität – der Zylinder *verengt* sich nach oben hin. In der Tat nimmt die Viskosität eines thixotropen Gels bei mechanischer Beanspruchung ab – das Gel wird zum Sol. Dagegen nimmt die Viskosität eines spinnbaren Sols mit mechanischer Beanspruchung zu, wie *Nitschmann* und *Schrade* im gezogenen Faden fanden. Das gleiche verursacht den *Weissenberg*-Effekt. Hierfür sprechen außerdem die *Rosenkranz*-Strukturen im gezogenen Faden. Wenn man sich der Fehler und Vergröberungen solcher Modelle bewußt ist, kann man sie trotzdem ganz gut zum Veranschaulichen zumindest so lange verwenden, bis bessere gefunden sind.

Zu dem gleichen Ergebnis kommt *Schurz* (49) im Anschluß an *Umstätter* und *Bredée* und *de Boys* (50), wenn er als für die Spinnbarkeit maßgebliche Größe die *Änderung* der

Viskosität, die differentielle Viskosität $d\eta = d\tau/dD$ ansieht.

Herrn Dr. *M. Joly*, Institut Pasteur (Paris), danken wir für Messungen der Fließanisotropie.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds zur Förderung der Chemie haben Mittel zu dieser Arbeit gewährt.

Zusammenfassung

1. An einigen gut bekannten Kolloidsystemen als Polyelektrolyte wurde die Spinnbarkeit gemessen und mit anderen Parametern wie Kettenlänge, Knäuelgestalt, Viskosität, Koagulation, Hochelastizität und Dissoziationsgrad in Beziehung gebracht.

2. Einmal wurde das System Polyvinylalkohol/Borat ausgewählt und dann die Polyacrylsäure.

Polyvinylalkohol/Borat bildet Mono- und Didiole. Monodiole verhalten sich in verdünnter Lösung nach ihrer Viskosität wie Polyelektrolyte. Bis zu einer Grenzkonzentration findet man Spinnbarkeit, darüber erscheint das hochelastische Gel. Die Grenzkonzentration hängt ab von Kettenlänge, Boratmenge und Grad der Dissoziation.

3. Spinnbarkeit erscheint bei ansteigender Viskosität beim Übergang vom Sol zum Gel kurz vor der Bildung des Geles.

4. Hochelastizität erscheint bei nur geringer Änderung von Konzentration, Boratmenge oder Dissoziation unter rascher Änderung – oder das Sol flockt aus.

5. Polyacrylat gibt keine plötzliche Zustandsänderung und kein Gel. Hier fehlen solche spezifischen intermolekularen Haftpunkte.

6. Für die Spinnbarkeit ist eine spezifische, labile Netzstruktur – mehr flüssiger Art – erforderlich. Lockere Knäuel von Poly-Ionen müssen noch genügend beweglich sein.

Maximale Bedingungen liegen beim Neutralisationsgrad um 100. Dagegen verhindern stabile Haftpunkte unter Auftreten von Hochelastizität die Spinnbarkeit.

7. Molekulartheoretische Betrachtung, Messung der optischen Fließanisotropie und Berechnung der Molekülparameter aus experimentellen Werten stützen diese Auffassung.

8. Thixotropie, Viskoelastizität und Spinnbarkeit werden durch zwei neue Varianten vom Kolben/Feder-Modell anschaulich gemacht.

Schrifttum

1) *Tammann, G.* und *R. Tampke*, Z. anorg. allgem. Chem. **162**, 1 (1927).

2) *Jochims, J.*, Kolloid-Z. **43**, 361 (1927); Z. Kinderheilkunde **45**, 542 (1928); Z. Kinderheilkunde **47**, 269 (1929); Protoplasma **9**, 304 (1930); Kolloid-Z. **61**, 250 (1932).

3) *Erbring, H.*, Kolloid-Z. **72**, 129 (1935); Kolloid-Z. **77**, 32, 213 (1936); Kolloid-Beih. **44**, 171 (1936), Kolloid-Z. **80**, 20 (1937); Kolloid-Z. **82**, 132 (1938); Kolloid-Z. **98**, 164 (1942).

4) *Thiele, H.* und *H. Lamp*, Kolloid-Z. **129**, 25 (1952); *H. Lamp*, Dissertation (Kiel 1959).

5) *Marvel, C. S.* und *C. E. Denoon*, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 1045 (1938). *Marvel, C. S.* und *J. C. Cowan*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 3156 (1939). *Marvel, C. S.* und *C. L. Levesque*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 3244 (1939).

6) *McLaren, A. D.* und *R. J. Davis*, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 1134 (1946).

7) *Flory, P. J.* und *F. S. Leutner*, J. Polymer Sci. **3**, 880 (1948). *Flory, P. J.* und *F. S. Leutner*, J. Polymer Sci. **5**, 267 (1950).

8) *Deuel, H.* und *H. Neukom*, Makromol. Chem. **3**, 13 (1949).

9) *Halle, F.* und *W. Hofmann*, Naturwiss. **23**, 770 (1935).

10) *Mooney, R. C. L.*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 2882 (1941).

11) *Bunn, C. W.*, Nature **161**, 929 (1948); Advances in Colloid Science Vol. 2, p. 95 (New York 1946).

12) *Zahn, H.*, Chemiker-Ztg. **77**, 313 (1953).

13) *Bunn, C. W.* und *H. S. Peisner*, Nature **159**, 161 (1947).

14) *Marvel, C. S.* und *G. E. Inskeep*, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1710 (1943).

15) *Clarke, J. T.* und *E. R. Blout*, J. Polymer Sci. **1**, 419 (1946).

16) *Dialer, K.*, *K. Vogler* und *F. Patat*, Helv. Chim. Acta **35**, 869 (1952).

17) *Irany, E. P.*, Ind. Eng. Chem. **35**, 1290 (1943).

18) *West, C. D.*, J. Chem. Phys. **17**, 219 (1949).

19) *Hermans, P. H.*, Z. anorg. allgem. Chem. **142**, 83, 111 (1925).

20) *Boeseken, J.*, Zit. bei (8).

21) *Deutsch, A.* und *S. Osoling*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 1637 (1949).

22) *Ross, S. D.* und *A. J. Catotti*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3563 (1949).

23) *Mehta, S. M.* und *K. V. Kantak*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3470 (1952).

24) *Saito, S.*, *H. Okyuama*, *H. Kishimoto* und *Y. Fujiyama*, Kolloid-Z. **144**, 41 (1955).

25) *Fuoss, R. M.* und *U. P. Strauss*, in: *H. A. Stuart* (Hrsg.): Die Physik der Hochpolymeren, Bd. 2, S. 681 bis 701 (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1953).

26) *Fuoss, R. M.*, J. Polymer Sci. **3**, 603 (1948).

27) *Kuhn, W.*, Kolloid-Z. **68**, 2 (1934); *Kuhn, W.*, Kolloid-Z. **76**, 258 (1936); *Kuhn, W.*, Angew. Chem. **49**, 858 (1936); *Kuhn, W.*, und *H. Kuhn*, Helv. Chim. Acta **26**, 1394 (1943); *Kuhn, W.*, Z. angew. Physik **4**, 108 (1952).

28) *Fuoss, R. M.* und *Cathers*, J. Polymer Sci. **4**, 97 (1949).

29) *Mark, H.*, Der feste Körper, S. 103 (Leipzig 1938). *Mark, H.*, The Chemistry of Large Molecules, S. 50 (New York 1943).

30) *Houwink, R.*, J. prakt. Chem. **157**, 15 (1941).

31) *Staudinger, H.*, *K. Frey* und *W. Starck*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 1782 (1927). *Staudinger, H.* und *E. Urech*, Helv. Chim. Acta **12**, 1107 (1929). *Staudinger, H.* und *A. Schwalbach*, Liebigs Ann. **488**, 8 (1931. *Staudinger, H.* und *H. W. Kohlschütter*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **64**, 2091 (1931). *Staudinger, H.*, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, S. 339 (Berlin 1932). *Staudinger, H.* und *E. Trommsdorf*, Liebigs Abb. **502**, 201 (1933). *Staudinger, H.* und *H. Warth*, J. prakt. Chem. **155**, 261 (1940).

32) *Arrhenius, S. F.*, Z. phys. Chem. **1**, 285 (1887),

33) *Stuart, H. A.*, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. 2, S. 641 (Berlin Göttingen–Heidelberg 1953).

34) *Einstein, A.*, Ann. Physik **19**, 289 (1906); *Einstein, A.*, Ann. Physik **34**, 598 (1911).

35) *Ostwald, Wo.*, Z. phys. Chem. **111**, 62 (1924).

36) *Pfeiffer, H. H.*, Kolloid-Z. **147**, 53 (1956).

37) *Busse, W. F.*, J. Phys. Chem. **36**, 2862 (1932).

38) *Inagaki, H.*, J. Colloid Sci. **11**, 226 (1956).

39) *Nitschmann, Ns.* und *J. Schrade*, Helv. Chim. Acta **31**, 297 (1948).

40) *Thiele, H.* und *E. Schacht*, unveröffentlicht (1958).

41) *Lord Kelvin*, Encyclopaedia Britannica (London 1875).

42) *Maxwell, J. C.*, Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) **157**, 49 (1867). *Maxwell, J. C.*, Phil. Mag. J. Sci. **35**, 134 (1868).

43) *Nakagawa, T.*, Bull. Chem. Soc. Japan **25**, 88 (1952).
44) *Voigt, W.*, Abh. Kais. Ges. Wiss. Göttingen **36** (1890).
45) *Kern, W.* und *H. Kaemmerer*, in *R. Houwinck* (Hrsg.): Chemie und Technologie der Kunststoffe, Bd. 1, S. 50–51 (Leipzig 1954).
46) *Schulz, G. V.*, Kolloid-Z. **115**, 90 (1949).
47) *Smoluchowski, M.*, Kolloid-Z. **18**, 190 (1916).
Staverman, A. J. und *F. Schwarzl*, in *H. A. Stuart* (Hrsg.): Die Physik der Hochpolymeren, Bd. 4, S. 33 (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1956).
48) *Markovitz, H.* und *G. E. Kimball*, J. Polymer Sci. **5**, 115 (1950).
49) *Schurz, J.*, Naturwiss. **44**, 304 (1957); Kolloid-Z. **138**, 149 (1954).
50) *Bredée, H. L.* und *J. de Boys*, Kolloid-Z. **96**, 24 (1941).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität****. Die Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten. Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof.* ***F. H. Müller****, Marburg/L., Georg-Voigt-Str. 1°.*

Herausgeber und Verlag

Aus dem Meß- u. Prüflaboratorium der Anwendungstechnischen Abteilung der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein

Eine Methode zur Messung der dynamisch-mechanischen Eigenschaften von dünnen Filmen, Pulvern und Fasern aus hochpolymeren Stoffen

Von H. Thurn

Mit 1 Abbildung in 2 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 19. September 1960)

Man kann die geringe innere Dämpfung von Quarz ausnützen, um die mechanisch-dynamischen Eigenschaften von dünnen Kunststoffschichten zu bestimmen, die man auf etwa 100 μ dicke und etwa 10 cm lange Quarzfäden aufbringt. Die dünnen Quarzfäden sind an einem massiven Quarzbügel angeschmolzen. Diese Aufhängung ist dämpfungsarm. Die Luftreibung wird eliminiert, indem man den Quarzfaden im Vakuum schwingen läßt. Die Schwingungsfrequenz liegt bei 50 bis 100 Hz. Man regt den Faden durch Stoß zu Schwingungen an und mißt die Halbwertszeit t_H, in der die Schwingungsamplitude auf die Hälfte abnimmt. Das gesamte Instrument taucht in ein Bad ein, dessen Temperatur man variieren kann. Die Theorie des Instrumentes ergibt, daß die Halbwertszeit t_H umgekehrt proportional dem Verlustmodul E'' ist. In einem logarithmischen Diagramm verschieben sich die Dämpfungskurven bei Dickenänderung der Schicht des zu untersuchenden Materials parallel zueinander. Homogene Beläge werden durch Eintauchen des Quarzfadens in eine Kunststofflösung und Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum aufgebracht. Die Dicke der homogenen Schicht kann einige μ betragen. Als Meßbeispiel zeigt die untere Kurve in Abb. 1 die Temperaturkurve der Halbwertszeit eines linearen Polyäthylens. Messungen bis in die Schmelze sind möglich.

Mit dem Quarzfadeninstrument kann man auch die mechanischen Verluste von Kunststoffen in Pulverform oder Faserform messen.

Hierzu klebt man die Pulverteilchen bzw. die Fasern an den Quarzfaden an. Das Klebemittel muß dabei einen mindestens gleich großen Elastizitätsmodul wie der zu untersuchende Kunststoff haben, damit die bei der Fadenbiegung auftretenden Deformationskräfte auf die Pulverteilchen übertragen werden. Außerdem müssen die mechanischen Verluste des Klebers möglichst klein sein und sollen keine ausgeprägten Maxima

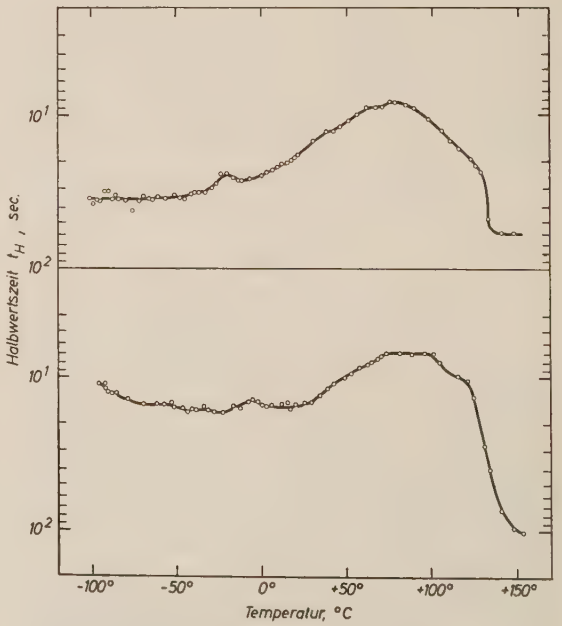


Abb. 1. Temperaturkurve der Halbwertszeit von linearem Polyäthylen. – Oben: Belag aus Polyäthylenpulver, das beim Abkühlen aus Xylollösung ausgefallen war und mit Polyvinylcarbazol an den Quarzfaden geklebt wurde. Unten: Homogener Belag aus linearem Polyäthylen, getempert bei 150° C

in dem interessierenden Temperaturbereich aufweisen. Ein Kunststoff, der diese Forderungen für die meisten Fälle erfüllt, ist z. B. Polyvinylcarbazol. Ein Beispiel für Messungen an einem Kunststoffpulver aus linearem Polyäthylen, das mit Polyvinylcarbazol an den Faden geklebt wurde, zeigt die obere Kurve in Abb. 1. Das Pulver war beim Abkühlen bis 78° C aus einer Xylollösung ausgefallen. Die Temperaturkurve zeigt, daß hier der Anstieg zu dem CH_2-Beweglichkeitsmaximum bei —120° C fehlt. Er tritt aber nach dem Aufschmelzen des Pulvers wieder auf. Eine ausführliche Veröffentlichung folgt in dieser Zeitschrift.

Aus dem Institut für Kolloidchemie der Technischen Hochschule Dresden

Über die „Umhaftung" von Flüssigkeiten

Von E. Wolfram

Mit 1 Abbildung in 2 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 5. September 1960)

Wird ein fester Körper S durch die Flüssigkeit L_2 besser benetzt als durch die Flüssigkeit L_1, so kann L_2 die Flüssigkeit L_1 u. U. von der Oberfläche von S verdrängen, und es findet eine *Umnetzung* von S statt.

Eine verwandte Erscheinung, die etwa als „*Umhaftung*" bezeichnet werden könnte, besteht darin, daß eine an der Oberfläche des Festkörpers S_1 haftende Flüssigkeit L bei Berührung mit dem Festkörper S_2 an die Oberfläche des letzteren übergeht, falls die Haftfähigkeit der Flüssigkeit an S_2 größer ist als an S_1. Setzt man z. B. einen Wassertropfen auf eine horizontale *Paraffin*oberfläche und bringt ihn von oben her mit einer ebenfalls horizontalen *Glas*platte in Berührung, so bleibt der Tropfen beim Entfernen der Glasplatte trotz der Wirkung der Schwerkraft nunmehr an der Glasoberfläche haften. Bis zu einer bestimmten Tropfengröße, deren Wert vom Verhältnis der Haftkräfte abhängig ist, geht der Tropfen restlos an die obere Platte über („totale" Umhaftung). Wird diese kritische Größe überschritten, so läßt sich eine Art Verteilung der Flüssigkeit zwischen den beiden Haftflächen in dem Sinne beobachten, daß sich ein Teil des Tropfens an der Umhaftplatte und ein Teil an der Grundplatte befindet („partielle" Umhaftung).

Wird die umhaftende Tropfenmenge m_H gegen die Gesamtmenge m des Tropfens aufgetragen, so erhält man sog. „*Umhaftungskurven*". In Abb. 1a sind solche Kurven für Wasser und wäßrige Butanollösungen verschiedener Konzentration zwischen Glas und Paraffin und in Abb. 1b für Wasser zwischen verschiedenen Haftflächen dargestellt.

Der Verlauf der gefundenen Kurven ist insofern überraschend, als diese scharfe Maxima, ja sogar deutliche Diskontinuitäten aufweisen. Erwartungsgemäß ist der Anfangsteil der Kurven in jedem Falle eine Gerade mit der Neigung 1 ($m_H = m$, totale Umhaftung). Beim Erreichen der oben erwähnten kritischen Tropfengröße tritt nun eine partielle Umhaftung ($m_H < m$) ein, allerdings nicht in dem Sinne, daß jetzt m_H konstant bleibt, sondern daß die umhaftende Menge zunächst sprunghaft, dann aber stetig abnimmt und bei einer bestimmten Tropfengröße einen Minimalwert erreicht, der sich bei weiterer Zunahme von m nicht mehr ändert. Demnach tritt eine Art „stationärer" Zustand nicht bei der maximalen Menge des total umhaftenden, sondern bei der minimalen Menge des partiell umhaftenden Tropfens ein. Bevor aber dieser Zustand erreicht wird, tritt eine „*Überhaftung*" auf, d. h. die umhaftende Menge geht in diesem Gebiet weit über die durch den Endzustand bedingte Menge hinaus. Wie Abb. 1 deutlich zeigt, ist der „Überhaftungsgrad", d. h. die Höhe des Maximums oberhalb der horizontalen Strecke, bei den verschiedenen Systemen recht verschieden und kann sogar 0 werden. Es ist ferner ersichtlich (Abb. 1b, 1 u. 2), daß die stationär umhaftende Menge allein durch die Stoffart der Umhaftfläche bedingt ist, wohingegen die maximal umhaftende Menge auch von der Art der Grundfläche abhängt.

Über nähere Einzelheiten, vor allem quantitative Beziehungen und über die systematische Anwendung der beschriebenen einfachen Methodik in Adhäsions- und Benetzungsuntersuchungen wird in einer späteren Abhandlung ausführlich berichtet.

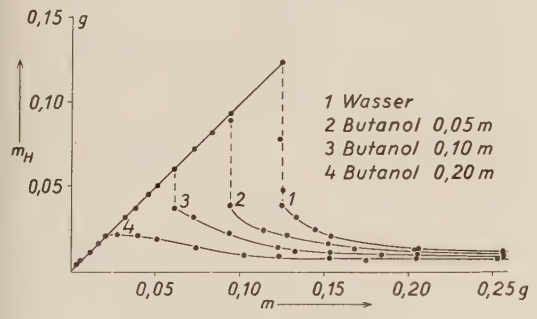


Abb. 1a. Vgl. Text

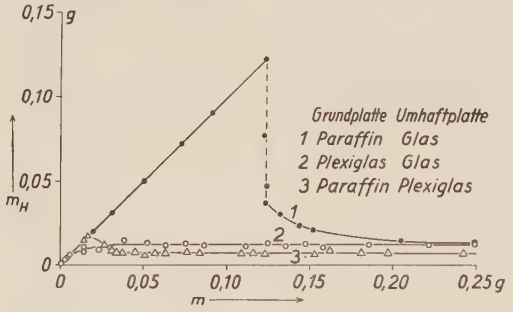


Abb. 1b. Vgl. Text

Buchbesprechungen

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage. Sonderband: **Alphabetische Folge zur Systematik der Sachverhalte** (deutsch-englisch). IV, 109 Seiten (Weinheim 1959, Verlag Chemie). Preis: kart. DM 30,—.

Als Ergänzung zu dem *Gmelin*-Sonderband „Systematik der Sachverhalte", der 1957 als Instrument zur Ordnung aller sachlichen Schwerpunkte im Bereich der anorganischen Chemie und ihrer Grenzgebiete erschien, liegt nun dieses alphabetische Sachverzeichnis vor, das es ermöglicht, jeden aufgeführten Begriff in die zugehörige, durch Zahlenkombination gekennzeichnete Gruppe der Systematik einzuordnen. Das gebotene Material ist gegenüber der „Systematik" um weitere 2500 neue Begriffe und Synonyme ergänzt worden, wobei vor allem zu begrüßen ist, daß eine größere Anzahl von Verfahren, Prüfmethoden oder Effekten nicht nur unter ihrem Entdeckernamen aufgeführt sondern auch nach ihrem sachlichen Gehalt eingeordnet werden. Durch die alphabetische Anordnung der deutschen und englischen Stichwörter wird ein Vergleich der in beiden Sprachen korrespondierenden Begriffe möglich. So dürfte das Heft, das auch die wichtigsten kolloidchemischen Begriffe anführt, nicht nur dem Literaturchemiker unentbehrlich werden, sondern auch jedem Fachgenossen eine Hilfe sein bei dem Versuch, das ständig anschwellende Informationsmaterial in ein logisches System einzuordnen, das einer karteimäßigen Erfassung zugänglich ist. *C. Mahr* (Marburg/L.)

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage. System-Nr. 15: **Silicium,** Teil B. LIX, 923 Seiten mit 154 Abbildungen (Weinheim 1959, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 575,—.

Dieser *Gmelin*-Band ist eine ganz besonders wichtige Neuerscheinung. Er enthält die bis 1949 veröffentlichten Forschungsergebnisse über das Element Silicium und seine anorganischen Verbindungen. Beginnend mit der Bildung und Darstellung des Elementes, auch seiner kolloiden Formen, muß er allerdings bezüglich des Zonenschmelzverfahrens zur Darstellung reinsten Siliciums auf den 1958 erschienenen Ergänzungsband Germanium verweisen. Anschließend sind 95 Seiten dem physikalischen Verhalten, 5 Seiten dem elektrochemischen Verhalten und 14 Seiten dem chemischen Verhalten gewidmet. Der folgende Abschnitt „Physiologische Schädigung" enthält zahlreiche Angaben über das Silicose-Problem, zu dem erfreulicherweise auch neuere Literatur nach 1949 zitiert wird. Ein wichtiger Bestandteil des neuen Bandes ist das folgende, 90 Seiten umfassende Kapitel über Nachweis und Bestimmung des Siliciums bzw. seines Dioxids, da die entsprechenden Teile des Handbuches der analytischen Chemie noch nicht erschienen sind. Allerdings beabsichtigt der vorliegende Band nicht, allgemeine Analysenvorschriften zu geben, sondern er bringt neben einer Übersicht über die allgemeine Literatur und einer Tabelle der empfindlichsten Silicatreaktionen im wesentlichen eine Zusammenstellung der speziellen Nachweis- und Bestimmungsverfahren in den allerverschiedensten Stoffen. In dieser Übersicht werden jedoch vielfach neue Methoden beschrieben oder die Anwendung der bewährten klassischen Verfahren so ausführlich geschildert, daß der Analytiker aus diesem Kapitel reichen Nutzen ziehen kann und dieser Gmelin-Teil bis zu Erscheinen der betreffenden Lieferungen des Handbuches der Analytischen Chemie eine oft empfundene Lücke ausfüllen kann.

Die nun folgenden Kapitel, die fast drei Viertel des Bandumfanges beanspruchen, sind den Verbindungen des Siliciums gewidmet. Dem *Gmelin*-System entsprechend werden zuerst die Verbindungen mit Wasserstoff und mit Sauerstoff behandelt, darunter auch die Siloxane, die Silanole und die Siloxene, jedoch nicht die eigentlichen Silikate. Es folgen die Verbindungen mit Stickstoff, mit den Halogenen, mit Selen, Tellur und Bor und schließlich die einfachen Kohlenstoffverbindungen, vor allem das Siliciumcarbid, aber auch Stoffe wie die Siliciumcyanate und -isocyanate einschließlich gemischter Halogenverbindungen dieser Art, während die eigentlichen organischen Siliciumverbindungen bereits in dem 1958 erschienenen Band Silicium, Teil C, abgehandelt worden sind. Über die Abgrenzung dieser Teilgebiete darf hier auf die Besprechung des Teiles C in dieser Zeitschrift hingewiesen werden.

Selbstverständlich dominieren in dem den Verbindungen gewidmeten Teil die Sauerstoffverbindungen des Siliciums. Die allgemeine Bedeutung der festen Zustandsform des SiO_2 spiegelt sich in den umfangreichen Abschnitten über das thermische, optische, elektrische und piezoelektrische Verhalten des Quarzes, wobei bezüglich der technischen Anwendungen gelegentlich auf Vollständigkeit der Literaturerfassung verzichtet wird unter Hinweis auf Monographien auch neueren Datums. Die umfangreichen Abschnitte über die kolloiden Zustandsformen der Kieselsäure sind für den Leser dieser Zeitschrift von ganz besonderem Interesse. Der 35 Seiten umfassende Abschnitt über Kieselsäure-Sole und die 84 Seiten über Kieselgele sind keineswegs nur Zusammenstellungen von Literaturzitaten, sondern sie verarbeiten das außerordentlich reichhaltige Material in gut informierenden Abschnitten, die auch für weitere Untersuchungen Anregungen geben. Es ist von großem Wert, daß mit diesem Band nun die ältere und jüngere Literatur über eine der wichtigsten Substanzen der angewandten Kolloidchemie in so sorgfältig bearbeiteter Zusammenstellung vorliegt, zumal auch die technische Herstellung der unterschiedlichen Kieselgelarten berücksichtigt wird. In den übrigen Teilen des vorliegenden Bandes spielen kolloidchemische Sachverhalte nur eine geringe Rolle, über kolloides Silicium selbst konnten nur wenige Literaturzitate angeführt werden, die übrigens fast alle 30 und mehr Jahre zurückliegen. Die neuen, interessanten Arbeiten über zweidimensionales Silicium erscheinen wegen des in diesem Abschnitt nicht überschrittenen Schlußdatums der Literaturerfassung noch nicht, während in anderen Kapiteln, wie z. B. beim Siloxen, erfreulicherweise auch die grundlegenden neueren Arbeiten bis etwa 1953 berücksichtigt werden. Diese unterschiedliche, von Zufälligkeiten abhängige Handhabung dokumentiert die allmählich fast unüberwindbaren Schwierigkeiten, die rapide anwachsende Dichte der Original-Literatur einigermaßen zeitgerecht in einem Handbuch zu verarbeiten. Gerade der neue Siliciumband ist hier ein prägnantes Beispiel, denn

das Schlußdatum 31. 12. 49 ist für einige in voller Entwicklung begriffenen Themen des vorliegenden Bandes (z. B. Reinstdarstellung, Halbleitereigenschaften, aber auch bestimmte Verbindungsklassen wie etwa die Siloxene) ein sehr ungünstiger Termin. Zwar finden sich, wie oben bereits erwähnt, an einigen Stellen schon Hinweise auf Literatur nach 1949, doch schien es den Herausgebern angebracht, den Band mit einer Auswahl der zwischen 1950 und 1959 veröffentlichten Übersichtliteratur zu ergänzen, wodurch aber natürlich nur ein kleiner Teil der ab 1950 vorliegenden Gesamtliteratur erfaßt werden kann. Immerhin ist dies jedoch eine Möglichkeit der Aktualisierung des *Gmelin*, die systematisch ausgebaut werden sollte.

Der Band schließt mit einem Sonderkapitel. Auf 56 Seiten wird eine monographische Behandlung der Glaselektrode geboten, die Form, Eigenschaften und Verhalten der Glaselektroden berücksichtigt, den Reaktionsmechanismus diskutiert und ausführlich auf die Anwendung der Glaselektroden eingeht. Trotz der vorhandenen guten allgemeinen Literatur über dieses Gebiet hat die Darstellung im *Gmelin* ihren eigenen Wert, weil sie in allen Fällen den Rückgriff auf die Originalliteratur gestattet. Leider sind auch hier wieder neuere Entwicklungen, wie die Messung in nichtwäßrigen Systemen, durch den Schlußtermin der Literaturerfassung an empfindlicher Stelle getroffen, doch mildern einige neuere Zitate diesen Nachteil.

C. Mahr (Marburg/L.)

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage. System-Nr. 30: **Barium,** Ergänzungsband. XLV, 569 Seiten mit 76 Abbildungen (Weinheim 1960). Preis: geb. DM 359,—.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage. System-Nr. 29: **Strontium,** Ergänzungsband. XXX, 306 Seiten mit 39 Abbildungen (Weinheim 1960, Verlag Chemie). Preis: kart. DM 195,—.

Der Barium-Ergänzungsband führt die Materialsammlung des 1932 erschienenen Hauptbandes bis Ende 1949 fort. Dieses offizielle Schlußdatum der Literaturerfassung wird, wie üblich, in aktuellen Kapiteln überschritten. Besonders die Angaben über die Anreicherung und Abtrennung von Ba-Isotopen berücksichtigen noch die 1951 erschienenen Berichte der amerikanischen Atomenergie-Kommission, und im ganzen Band werden erfreulicherweise die unter „allgemeine Literatur" aufgeführten Buchveröffentlichungen und zusammenfassenden Zeitschriftenaufsätze bis in die neueste Zeit, z. T. bis 1958, erwähnt. Auch beim Barium ist die Umfangsteigerung der *Gmelin*-Dokumentation, die gegenüber dem Hauptband fast 50% beträgt, ein Beweis für die Intensivierung der wissenschaftlichen Forschung in den letzten Jahrzehnten. Es ist sehr interessant, den Umfang einzelner Kapitel im Hauptband und im Ergänzungswerk zu vergleichen. Konnte die bis 1930 erschienene Literatur über die Geochemie des Bariums noch auf etwa einer Seite referiert werden, so sind im Ergänzungsband hierfür 65 Seiten notwendig, wobei 8 Seiten allein der Rolle des Bariums in der Biosphäre gewidmet sind. Auch die ausführliche und sehr gut lesbar abgefaßte topographische Übersicht, die auch die Produktionsstatistik bis 1957 enthält, hat sich von 8 auf fast 70 Seiten vergrößert. Ganz neu ist das 24 Seiten umfassende Kapitel über Herstellung und Eigenschaften von Oxidkathoden, in dem man über das Schlußdatum der Literaturerfassung hinaus wichtige Arbeiten bis 1958 zitiert findet. Diese zusammenfassende Darstellung, die durch ein 334 Schutzrechte registrierendes Patentverzeichnis ergänzt wird, ist sehr begrüßenswert, zumal die Übersicht auf diesem Gebiet dadurch erschwert wird, daß hier viele Forschungsergebnisse absichtlich geheim gehalten oder mangels einer hinreichenden theoretischen Deutung nicht veröffentlicht werden. Dieses Kapitel macht die Neuerscheinung auch über den Kreis der Chemiker hinaus für den Physiker und den Röhrentechniker interessant.

Im übrigen ist die Vollständigkeit und die Anordnung des Materials die im Gmelin übliche und es ist nicht notwendig, die einzelnen Kapitel, und Unterabschnitte aufzuzählen. Nachweis und Bestimmung des Bariums werden nicht ausdrücklich behandelt, denn die analytische Chemie der Erdalkalimetalle soll gemeinsam in der Schlußlieferung des Bandes Calcium, Teil B, berücksichtigt werden, doch findet man im vorliegenden Band sehr viele auch analytisch wichtige Angaben im Kapitel „allgemeine Reaktion und chemisches Verhalten des Barium-Ions", wo auch die Bariumsalze zahlreicher organischer Verbindungen aufgeführt werden. Die Darstellung und die Verwendung von Barium und Bariumverbindungen im Kolloidzustand wird jeweils in Einzelabschnitten über „besondere Formen" der betreffenden Stoffe abgehandelt. Besonders ausführlich wird über Bariumsulfat-Sole und -Gele berichtet, aber auch beim Bariumcarbonat sind die kolloidchemisch orientierten Angaben ziemlich umfangreich, darüber hinaus findet man weitere, den Kolloidchemiker interessierende Literaturzitate, wie z. B. die Anwendung von kolloidalem Bariumcarbonat zur Herstellung besonders glatter und dünner Oxidschichten, auch verstreut an anderen Stellen.

Über den Ergänzungsband *Strontium* kann im wesentlichen das gleiche gesagt werden wie über den Barium-Ergänzungsband. Auch hier zeigt das Kapitel Geochemie eine besonders starke Ausweitung. Der Abschnitt über das Vorkommen und die Wanderung des Strontiums in der Biosphäre ist von erhöhtem Interesse im Hinblick auf die Gefährdung durch radioaktive Strontiumisotope. Leider findet man jedoch über die Ablagerung von aktivem Strontium und alle damit zusammenhängenden, heute so aktuellen Fragen keine Information mit Ausnahme eines Hinweises auf zwei bereits 1947 erschienenen Arbeiten. Wie der Referent aus der *Gmelin*-Redaktion erfuhr, erzwingt die stürmische und noch so unübersichtliche Entwicklung der Kernchemie den Verzicht auf eine Darstellung der Ergebnisse in den *Gmelin*-Neuerscheinungen, so daß erst in einer späteren Bearbeitung eine systematische Erfassung aller einschlägigen Forschungsergebnisse beabsichtigt ist. Der an diesen Fragen interessierte Leser darf also nicht erwarten, im neuen Strontium-Ergänzungsband über die auf 3 Seiten abgehandelte Anreicherung und Abtrennung von Strontiumisotopen hinaus neue Literatur über die Wanderung oder Ablagerung und über das physiologische Verhalten der radioaktiven Strontiumarten zu finden. Das Material hierüber wird jedoch im *Gmelin*-Institut gesammelt und steht daher im Rahmen des bekannten Auskunftsdienstes zur Verfügung.

Anläßlich des Kapitels Geochemie des Strontiums möchte der Referent auf einen Schönheitsfehler hinweisen, der auch im Barium-Ergänzungsband auffällt. Bekanntlich ist die quantitative Bestimmung von kleinen Strontiumkonzentrationen eine

recht schwierige analytische Aufgabe, so daß es überrascht, in der Tabelle über den Strontiumgehalt von Mineralwässern die Analysenzahlen mit vier, vereinzelt sogar mit fünf Stellen aufgeführt zu sehen, womit also eine Genauigkeit von zehntel bzw. hundertstel (Relativ-)Prozenten vorgetäuscht wird. Wenn natürlich auch die betreffenden Autoren die Verantwortung für derartige Zahlenspielerei tragen, so sollte doch in dem Standardwerk der wissenschaftlichen anorganischen Chemie, etwa in dem kleinen Abschnitt „Mineralwasser, allgemeines", ein deutlicher Hinweis auf die zu erwartende Genauigkeit zu finden sein, damit auch in der Mineralwasseranalyse endlich vertretbare Angaben üblich werden. Die tabellarischen Übersichten, die der vorliegende Band über den Strontiumgehalt von Gesteinen gibt, sind in dieser Hinsicht erfreulicherweise viel realistischer.

Entsprechend der geringeren wissenschaftlichen und praktischen Bedeutung des Elementes ist das im Strontium-Ergänzungsband registrierte Material weniger zahlreich und vielseitig wie beim Barium. Kolloidchemische Sachverhalte treten nur vereinzelt auf, in etwas größerem Umfang beim Carbonat. Die Tatsachen über die Elektronenemission von Strontiumoxid werden, im Zusammenhang mit den Eigenschaften von Oxidkathoden aus gemischten Oxiden, im Barium-Ergänzungsband registriert. Hierdurch wird der innere Zusammenhang der beiden *Gmelin*-Neuerscheinungen betont, der auch durch die große Ähnlichkeit der beiden Elemente gegeben ist. Beide Lieferungen sind wieder ausgezeichneter *Gmelin*-Standard, und der Referent hat den Eindruck, daß die Bearbeiter sich hier mit besonderem Erfolg bemüht haben, die einzelnen Abschnitte abzurunden und gut lesbar zu gestalten. Demgegenüber fällt es nicht ins Gewicht, daß in der dem Referenten vorliegenden kartonierten Ausgabe die Seiten 274 bis 290 in falscher Reihenfolge gebunden sind, doch muß geraten werden, ein angeliefertes Exemplar sofort daraufhin zu überprüfen.

C. Mahr (Marburg/L.)

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage. System-Nr. 33: **Cadmium,** Ergänzungsband. XCIV, 802 Seiten mit 218 Abbildungen (Weinheim 1959, Verlag Chemie). Preis: kart. DM 508,—.

Der Ergänzungsband berichtet über die Forschungsergebnisse der Jahre 1924–1949. Entsprechend der vielfältigen Verwendung des Elementes und seiner Verbindungen war die Zahl der zu verarbeitenden Literaturstellen außerordentlich groß, so daß der neue Band fast das vierfache Volumen des Hauptbandes besitzt. Das Material wird in der üblichen Reihenfolge abgehandelt. Nach den Kapiteln „Geochemie" und „Bildung und Darstellung des Metalls", welches auch kurz die Anreicherung und Abtrennung von Cadmiumisotopen behandelt und eine Übersicht über instabile Isotope gibt, behandeln die nächsten 140 Seiten die physikalischen Eigenschaften des Elements. Die eingehende Darstellung der thermischen, optischen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften des Metalls und die Ausführungen über die lichtelektrische Elektronenemission bis hin zum Röntgen-Photoeffekt erweckt den Wunsch, auch über das Verhalten des Cadmiums gegenüber Neutronen mit gleicher Gründlichkeit unterrichtet zu werden. Aus den bereits bei der Besprechung des Strontium-Ergänzungsbandes erwähnten Gründen sah sich die Gmelin-Redaktion jedoch bisher gezwungen, auf die Bearbeitung des kernphysikalischen und kernchemischen Materials vorerst zu verzichten. Es ist zu hoffen, daß die 9. Auflage auch diese aktuelle Forschungsrichtung mit in die Gmelin-Dokumentation aufnehmen kann, zumal in der oben besprochenen alphabetischen Folge der Sachverhalte die Begriffe „Wechselwirkung mit Neutronen" und „chemisches Verhalten gegen Neutronen" bereits aufgeführt werden.

Auch das Kapitel „Elektrochemisches Verhalten" ist sehr umfangreich, weil wegen der Verwendung des Cadmiums im Westonelement, im Nickel-Cadmium-Akkumulator und zur Plattierung, die Forschung auch auf diesem Gebiet sehr rege ist. Wegen der ständig wachsenden Bedeutung der Speicherzellen mit Cadmium wird in dem betreffenden Abschnitt das wesentliche Schrifttum bis etwa 1958 aufgeführt. Besondere Berücksichtigung finden auch das polarographische Verhalten, die Überspannung von Wasserstoff und Sauerstoff am Cadmium und das anodische und kathodische Verhalten des Elements. Über die praktisch wichtige elektrolytische Abscheidung von Cadmium aus galvanischen Bädern wird eingehend berichtet, wobei das umfangreiche Material durch Anordnung nach der Art der Bäder übersichtlich dargeboten wird. Für den Galvanotechniker gewinnt dieses Kapitel an Wert durch die tabellarischen Übersichten über die Badzusammensetzung und die Versuchsbedingungen sowie durch die ausführlichen Literaturzusammenstellungen über die Reinigung der Bäder, die analytische Badkontrolle, über die Ursachen fehlerhafter Abscheidungen und die Prüfmethoden für die Überzüge sowie über andere einschlägige Probleme. Bezüglich der analytischen Bestimmung des Cadmiums wird auf den entsprechenden Band des Handbuches der analytischen Chemie verwiesen, doch erscheinen sehr viele analytisch wichtige Reaktionen auch in dem Kapitel „Allgemeine Reaktionen und Verhalten des Cadmium-Ions". Der Abschnitt „Physiologische Schädigungen" läßt die oft unterschätzte Gefährlichkeit von Cadmiumdampf und Cadmiumoxid-Rauch erkennen.

Mit einem fast 60 Seiten umfassenden Kapitel über die Legierungen des Cadmiums, dessen Schwerpunkt die Zink-Cadmium-Legierungen bilden, schließt der erste Teil des Bandes ab. Für den zweiten Teil, die Verbindungen des Cadmiums, wird insgesamt etwas weniger Raum benötigt. Außer den üblichen Angaben über die einzelnen Verbindungen wird viel Material gebracht über die Herstellung von Cadmiumsulfid- und Cadmiumsulfoselenid-Pigmenten. Hier findet der Kolloidchemiker eine größere Dichte der ihn besonders interessierenden Literatur, während sonst kolloidchemische Sachverhalte nur ganz vereinzelt, in gewissem Umfang noch beim Cadmium selbst und beim Oxid, auftreten.

Die Komplexverbindungen des Cadmiums mit anorganischen und organischen neutralen Liganden beanspruchen 80 Seiten. Die Übersicht über die Vielzahl der aufgeführten Verbindungen wird sehr erleichtert durch ein Formelverzeichnis der Liganden nach der Summenformel, das auch den Namen des Liganden und das *Beilstein*zitat enthält. Ein weiteres alphabetisches Verzeichnis aller neutralen Liganden dokumentiert das erfolgreiche Bemühen der Herausgeber, dem Benutzer möglichst viele Hilfen zur Bewältigung des umfangreichen Materiales in die Hand zu geben.

C. Mahr (Marburg/L.)

s-Triazines and Derivates (s-Triazine und Derivate). Von *R. M. Smolin* und *L. Rapoport*-Stanford/Conn. XXIV, 644 Seiten mit 1 Abbildung und 60 Tabellen (New York 1959, Interscience Publishers, Inc.). Ohne Preisangabe.

Das Buch soll dem organischen Chemiker, der auf dem Gebiet der s-Triazine Forschungsarbeit leisten will, eine Übersicht über die sehr umfangreiche Fachliteratur von 1860–1955 geben. Diese Aufgabe in Angriff genommen und gut gelöst zu haben, ist an sich schon ein Verdienst, weil es bisher noch keine auch nur annähernd befriedigende, zusammenhängende Abhandlung über die s-Triazine gibt. Das vorliegende Werk füllt aber nicht nur eine Lücke aus, es muß auch als vorbildlich wegen seiner übersichtlichen Anordnung und der klaren Textgestaltung angesehen werden. Es darf wohl auch angenommen werden, daß die Literatur über den angegebenen Zeitraum hinreichend vollständig erfaßt wurde.

Nach der Einleitung, in der die Nomenklatur und der erst kurz nach Fertigstellung des Manuskriptes aufgeklärte Grundkörper, das s-Triazin, besprochen werden, werden folgende Stoffgruppen abgehandelt: Cyanursäure und Derivate, Alkyl (Aryl)-s-triazine, Hydroxyamino- und Hydroxy-s-triazine, Amino-s-triazine, Ammelide, Ammeline und ähnliche Verbindungen, Melamine, Isocyanursäure und ihre Derivate, kondensierte Triazinringsysteme, Hexahydro-s-triazine, Hexamethylentetramin (soweit für die s-Triazine von Interesse), Triazaborane und Derivate. Es werden jeweils die physikalischen Eigenschaften, die Darstellungsmethoden und die mannigfaltigen Reaktionsmöglichkeiten der besprochenen Stoffe angegeben und Anwendungsmöglichkeiten angedeutet.

Eine besonders rasche Orientierung über die Eigenschaften der besprochenen Stoffe und deren nicht speziell abgehandelten Analoga wird durch systematisch und übersichtlich angeordnete Tabellen, wie sie auch in amerikanischen Fachzeitschriften üblich sind, ermöglicht.

Das Buch bietet manche Anregungen zu weiteren Forschungsarbeiten. Dem auf dem Gebiet der s-Triazine tätigen Chemiker wird es unentbehrlich sein. Es kann daher nur begrüßt und uneingeschränkt empfohlen werden. *A. Giller* (Wiesbaden)

Lipide Chemistry (Lipoidchemie). Von *D. J. Hanahan*-Seattle unter Mitarbeit von *F. N. R. Gurd*-New York und *I. Zabin*-Los Angeles. IX, 330 Seiten mit 26 Abbildungen und 32 Tabellen (New York 1960, John Wiley & Sons, Inc.). Preis: geb. $10,—.

Die Chemie der Lipoide hat im letzten Jahrzehnt große Fortschritte gemacht. Da es unmöglich ist, sie in einem Buch von etwa 300 Seiten zu schildern, beschränkte sich der Herausgeber darauf, unter Mitarbeit von *Frank R. N. Gurd* und *Irving Zabin* Ausschnitte aus den wichtigsten Teilgebieten in neun Kapiteln zu bringen. Es muß den Bearbeitern natürlich freistehen, die Auswahl nach eigenem Ermessen zu treffen, doch ist nicht zu verkennen, daß das angelsächsische Schrifttum bevorzugt wird, wahrscheinlich aus mangelnder Kenntnis der anderssprachigen Originalliteratur. Vielfach werden Methoden nicht mit dem Namen des Forschers belegt, der sie zuerst beschrieb, sondern mit Autoren, die sie später benutzten. Das erste Kapitel des Buches stellt eine die biologische Seite stark betonende Einleitung dar, in der auch Nomenklatur-Fragen behandelt werden. Daß eine einheitliche Nomenklatur fehlt und „Lipid" (im deutschen Schrifttum „Lipoid") und „Fett" oft im gleichen Sinne benutzt werden, trifft vielfach für medizinische Veröffentlichungen zu. Die chemische Fettforschung unterscheidet aber den Oberbegriff Lipoide von den Glyceriden, Phosphatiden, Sterinen usw. Demgegenüber gruppiert der Herausgeber in „einfache Lipide" und „komplexe Lipide". Erstere sollen die Ester von Fettsäuren und Alkoholen ganz allgemein sein, einerlei ob diese Alkohole durch Glycerin, Fettalkohole oder Cholesterin repräsentiert werden. Damit werden nicht nur die Wachse zu den „einfachen Lipiden" gezählt, sondern auch die Zoo- und Phytosterine. Zwar sind die Fettsäuren in den Estern der Sterine von Bedeutung, aber ihre chemischen und biologischen Eigenschaften werden doch in erster Linie durch die Steroid-Komponente bedingt. Referent hält daher die Einbeziehung der Steroide in die „Einfachen Lipide" nicht für glücklich. Als „Komplexe Lipide" bezeichnet der Verfasser die Ester, die Phosphor, Stickstoffbasen und Zucker neben einem Alkohol enthalten. Als Untergruppierung wird eine Zweiteilung in glycerinhaltige Phospholipide . Phosphatidylcholine, Phosphatidyläthanolamine (in der Strukturformel auf Seite 5 fehlt eine Methylengruppe), Phosphatidylserine, Phosphatidsäuren, Plasmalogene, Inositphosphatide und Sphingosin enthaltende Komplexlipoide – Sphingomyeline, Ganglioside – vorgenommen. Die 8 übrigen Kapitel des Buches behandeln: Isolierung und Reinigung der Lipide; Phosphoglyceride; Phosphoinosite; Sphingolipide *(Zabin)*; „Minor"-Phospholipide, Phosphatid-Glycerinester derselben, Cardiolipin, Glycolecithine, Lysophosphoglyceride); einfache Lipide; Vereinigung von Lipiden mit Proteinen *(Gurd)*; natürlich vorkommende Lipoprotein-Systeme. In leicht verständlicher Form bringen diese Kapitel eine gute Einführung in die jeweils behandelten Verbindungsgruppen. Freilich muß bei dieser Beschränkung Verzicht geleistet werden auf die Würdigung vieler wichtiger Erkenntnisse, so auf neue Methoden der Glycerid-Synthese und auf eine ausführlichere Erörterung der Struktur natürlicher Glyceride, leider auch auf die Fettanalyse, obwohl diese ein Grundpfeiler der ganzen Fettchemie ist. Das vorliegende Buch berücksichtigt das Schrifttum bis 1957, teils bis 1958. In bezug auf die Cholesterin-Ester sei auf die neueste Literatur verwiesen. Eine besondere Erwähnung verdienen die gut geschriebenen Kapitel über Lipoproteine und die instruktive Darstellung ihrer Bedeutung im tierischen und pflanzlichen Zellsystem.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das vorliegende Buch, dem man den Titel „Biochemie der Lipide" geben könnte, zur Einführung in dieses Gebiet empfohlen werden kann. Druck und Ausstattung sind vorzüglich.

H. P. Kaufmann (Münster i. W.)

Thermodynamics. An Introduction to the Physical Theories of Equilibrium Thermostatics and Irreversible Thermodynamics (Thermodynamik. Eine Einführung in die physikalischen Theorien des thermostatischen Gleichgewichts und der irreversiblen Thermodynamik). Von *H. B. Callen*-Philadelphia. XV, 376 Seiten mit zahlr. Abbildungen und Tabellen (New York 1960, John Wiley & Sons, Inc.). Preis: geb. $ 8,75.

Thermodynamik kommt in jedem Lehrbuch der physikalischen Chemie und Physik vor, und zwar trotz aller internationalen Besprechungen jedesmal in einem anderen Gewande, je nach der persön-

lichen Einstellung der Autoren, und dasselbe gilt auch von Monographien über dieses Gebiet. Auch das vorliegende Buch bringt die Thermodynamik wieder in einem neuen Gewande. Es unterscheidet sich aber von den meisten bisherigen Darstellungen dadurch, daß es etwas durchführt, wofür die Zeit schon längst reif wäre: eine deduktive Darstellung der Thermodynamik, d. h. die Ableitung der einzelnen Aussagen aus einem minimalen Satz zweckmäßig gewählter, primärer Postulate. Diese lauten:

I. Es gibt besondere Zustände (genannt Gleichgewichtszustände) einfacher Systeme, die makroskopisch durch innere Energie, Volumen und Molzahlen der chemischen Bestandteile vollständig bestimmt sind.

II. Es gibt eine Funktion (Entropie genannt) der extensiven Größen eines zusammengesetzten Systems, die für alle Gleichgewichtszustände definiert ist und folgende Eigenschaften hat: Die Werte der extensiven Größen in Abwesenheit inneren Zwanges stellen sich so ein, daß die Entropie über die Mannigfaltigkeit der erzwungenen Gleichgewichtszustände ein Maximum wird.

III. Die Entropie eines zusammengesetzten Systems ist additiv hinsichtlich seiner Untersysteme. Sie ist kontinuierlich, differenzierbar und eine monoton steigende Funktion der Energie.

IV. Die Entropie jedes Systems verschwindet in dem Zustand, für den $(\partial U/\partial S)_{V, N_i} = 0$, d. h. am absoluten Nullpunkt.

Man sieht leicht, daß auf dieser Grundlage alle sonst üblichen Formulierungen wie Gleichgewichtsbedingungen, formale Beziehungen zwischen Zustandsfunktionen, Kreisprozesse und Maschinen, Extremalprinzipien, *Maxwell*-Beziehungen, Phasenübergänge, *Nernst*sches Theorem usw. sich einfach als Konsequenzen ergeben. Die didaktische Darstellung wird damit von der historischen Entwicklung losgelöst. In Teil II, der die wichtigsten Anwendungen behandelt, können dann chemische Gleichgewichte, feste Systeme einschließlich elastischer Eigenschaften, magnetische und elektrische Systeme auf 60 Seiten zusammengedrängt werden, so daß bei mäßigem Umfange noch Raum für Schwankungserscheinungen und irreversible Thermodynamik bleibt. Sieben Anhänge behandeln spezielle Rechenmethoden, Begriffsbildungen und Anwendungen.

Wer eine Straffung der Gedankengänge liebt, wird gern zu diesem schönen Werk greifen, aber auch wer sich erstmals in die Thermodynamik einarbeiten will, wird dies mit Vorteil an einer so folgerichtigen Darstellung tun, zumal sie auch didaktisch gut durchdacht ist.

G.-M. Schwab (München)

Plasma Physics (Plasmaphysik). Von *J. G. Linhart*-Genf. XI, 278 Seiten mit 125 Abbildungen (Amsterdam 1960, North-Holland Publishing Company). Preis: geb. hfl 25,—.

Seit dem Beginn der Versuche, die Wasserstoffbombe zu zähmen und die bei der Verschmelzung leichter Atomkerne freiwerdende Energie für nutzbringende Zwecke zu verwenden, ist die *Plasmaphysik* über den Bereich reiner physikalischer Grundlagenforschung hinaus von Bedeutung geworden. Beschreibungen der zur Erreichung der Kernfusion gebauten oder geplanten Apparaturen findet man in vielen populären Darstellungen, und die Tageszeitungen berichten über bisher erzielte Erfolge auf diesem Gebiet und knüpfen daran mehr oder weniger gerechtfertigte Spekulationen über zukünftige Möglichkeiten. Dabei wird leicht vergessen, daß die Plasmaphysik viel mehr umfaßt, ja, daß ihr Schwerpunkt bisher im Gebiet der Gasentladungen und der Astrophysik liegt.

In dem vorliegenden Buch eine Einführung speziell in das Gebiet der Kernfusion zu vermuten, ist also verfehlt. Behandelt werden vielmehr zunächst sehr ausführlich die theoretischen Grundlagen der Plasmaphysik. Ausgehend von den zwei Beschreibungsmöglichkeiten eines Plasmas (Analyse der Bewegung von Elektronen und Ionen in elektrischen und magnetischen Feldern; Beschreibung des Elektronengases und des Ionengases mittels eines Flüssigkeitsmodells) werden behandelt: Das Plasma im Gleichgewicht, Wellen und Instabilitäten, Stoßwellen im Plasma, Stoß- und Relaxationsprozesse. Anschließend daran werden im letzten Drittel des Buches die theoretischen Grundlagen der möglichen technischen Anwendungen behandelt. Genannt seien hier: Kernfusion, Plasma-Raketenantriebe, direkte Umwandlung chemischer in elektrische Energie, Energiespeicherung, Plasma-Oszillatoren und -Beschleuniger.

Das Buch ist klar geschrieben. Bei der Breite des behandelten Gebietes ist jedoch vieles sehr knapp gehalten. Es ist deswegen nicht leicht zu lesen. Jedem jedoch, der tiefer in das Gebiet der Plasmaphysik eindringen will, sei es warm empfohlen. *O. Madelung* (Marburg/L.)

Electronics for Spectroscopists (Elektronik für Spektroskopiker). Herausgegeben von *C. G. Cannon*-Pontypool. XII, 340 Seiten mit 279 Abbildungen und 8 Tabellen (London 1960, Hilger & Watts, Ltd.). Preis: geb. 60 s.

In dem vorliegenden Buch, das nach Vorträgen verschiedener Fachleute der Universität Southhampton entstand, werden die Grundlagen der Elektronik, wie sie in der modernen Infrarot-Spektrographie Anwendung findet, eingehend behandelt. Von einer Darstellung der Wechselstromtheorie einschl. komplexer Rechnung und Einführung einiger Grundtheoreme ausgehend, werden Grundlage und Ausführungsformen von Verstärkern, elektronisch stabilisierten Netzteilen usw. ausführlich gebracht, wobei den Stabilisierungsmöglichkeiten mittels Gegenkopplung und der Begrenzung der Verstärkung durch Rauschen je ein Kapitel gewidmet sind. Die anschließenden Kapitel befassen sich eingehend mit lichtelektrischen Wandlern, optischen Systemen sowie der Anwendung der Polarisationstechnik im Infraroten.

Die hier gebotene Einführung in die Elektronik wurde in klarer und für den Naturwissenschaftler leicht verständlicher Form gegeben, so daß auch Lesern, die einen anderen Wirkungskreis haben, ein Einblick in die Problematik der Elektronik gegeben wird. Wünschenswert wäre eine Behandlung von Registriersystemen, z. B. Kompensationsschreibern, die allgemein in der Meßtechnik eine große Rolle spielen und einen wesentlichen Einfluß auf die Meßgenauigkeit und -empfindlichkeit haben. Außerdem wäre mit der Besprechung eines vollständigen Schaltbildes eines modernen Infrarot-Spektrographen – zumindest im Prinzip – dem Praktiker eine wertvolle Hilfe geboten worden. Trotz dieser Mängel, die wohl durch die Entstehungs-

geschichte des Buches bedingt sind, kann es wegen der so außerordentlich klaren Darstellung, unterstützt durch zahlreiche Abbildungen und numerische Rechnungen, zur allgemeinen Einführung in die meßtechnische Elektronik empfohlen werden.

Ad. Engelter (Marburg/Lahn)

Symposium on Visual Aids for Standardizing and Communicating Product Appearance (Symposion über visuelle Hilfsmittel für die Standardisierung und Beschreibung des Aussehens von Produkten). Beiträge der 62. Jahrestagung. Herausgegeben von der American Society for Testing Materials. 29 Seiten mit 9 Abbildungen und 3 Tabellen (Philadelphia 1959, American Society for Testing Materials). Preis: brosch. $ 2.—.

Das Symposium befaßt sich mit den für die Praxis äußerst wichtigen Bemühungen, das Aussehen, wie z. B. Färbung, Glanz, Durchsichtigkeit usw., sei es von technischen Produkten, sei es von Naturerzeugnissen zu klassifizieren bzw. die zugehörigen Test- und Meßvorrichtungen zu normen. In einer zusammenfassenden Betrachtung von *G. W. Ingle* wird auf die Bedeutung dieser Bemühungen in der Nahrungsmittelindustrie hingewiesen: heute werden gefärbte Vorlagen aus plastischen Massen (Nachbildungen z. B. von Früchten oder Tomaten oder dergl.) zur Klasseneinteilung bzw. Überprüfung von Nahrungsmitteln im Werte von hunderten von Millionen Dollars benutzt.

Drei Abhandlungen befassen sich mit nachstehenden speziellen Themen:

Die eine gibt einen Überblick über die Methoden, sowohl die mit wie die ohne Meßinstrumente arbeitenden, über die zu prüfenden Eigenschaften und die Anwendungsgebiete bzw. die zu prüfenden Materialien.

Eine zweite befaßt sich mit visuellen Hilfsmitteln in der Textilindustrie (wie z. B. Prüfung der Garnreinheit und -gleichmäßigkeit, Titereinheitlichkeit, der Färbung, des Glanzes, der Prüfung auf Pillingneigung usw.).

Ein dritter Beitrag behandelt die offenbar auch in den USA noch nicht allzuweit gediehene Anwendung des Industrie-Fernsehens für textile Zwecke (um räumliche Entfernungen zu überbrücken oder unzugängliche Stellen bezüglich des Aussehens zu vergleichen). Offenbar erfreuen sich Methoden zur Festlegung und Beurteilung des Aussehens von Erzeugnissen aller Art in den USA einer besonderen Pflege. Es kann daher das obige Büchlein, besonders in Anbetracht des niedrigen Preises, nachdrücklich empfohlen werden.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Grundlagenforschung auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes und Urheberrechts. Von *C. Schramm*-München. XXIII, 431 Seiten (Berlin-Köln 1954, Carl Heymanns Verlag KG). Ohne Preisangabe.

Der Verfasser, Rechtsanwalt in München, versucht durch einen Querschnittsvergleich zwischen Patentrecht, Urheberrecht, Warenzeichenrecht und Wettbewerbsrecht die Grundlagen zu erarbeiten, welche später bei den stetig wechselnden Tatbeständen herangezogen werden können. Da technische Erfindungen angewandte Naturwissenschaft sind, ist es auch für den Naturwissenschaftler von Interesse, die Gesichtspunkte des Juristen kennenzulernen, unter denen er das aus den naturwissenschaftlichen Erkenntnissen abgeleitete Recht betrachtet. Wer wie der Berichterstatter durch Jahrzehnte Gelegenheit hatte, sich mit Naturwissenschaftlern und Technikern über Rechtsfragen des gewerblichen Rechtsschutzes zu unterhalten, hat immer wieder feststellen müssen, daß vielfach nebulose und unklare Vorstellungen über diese Rechtssphäre herrschen. Jedem Techniker und Naturwissenschaftler, der sich mit diesen Fragen beschäftigen muß, kann daher nur auf das Wärmste empfohlen werden, die sehr scharfsinnigen rechtsvergleichenden Überlegungen des Verfassers zu studieren, er wird vielfach Nutzen und Anregungen daraus empfangen. *J. Reitstötter* (München)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Adamson, Arthur, W.-Los Angeles: **Physical Chemistry of Surfaces.** XIV, 629 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und zahlreichen Tabellen (New York 1960, Interscience Publ. Inc.). Preis: geb. $ 12.75.

Beljankin, D. S., B. W. Lapin und *W. W. Iwanow*, aus dem Russischen übersetzt von *Johannes Winkler*-Coswig: **Technische Petrographie – Von Erzeugnissen der Feuerfest-, Feinkeramik- und Bindemittelindustrie.** 454 Seiten mit 216 Abbildungen und 130 Tabellen (Wiesbaden 1960, Bauverlag GmbH.). Preis: geb. DM 44,—.

Burrows, G.-Manchester: **Molecular Distillation-Monographs on the Physics and Chemistry of Materials.** 214 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und zahlreichen Tabellen (London 1960, Oxford University Press). Preis: geb. 35 s.

The Chemical Society – **Annual Reports on the Progress of Chemistry for 1959, Vol. LVI.** VI, 476 Seiten mit einigen Abbildungen und Tabellen (London 1960, The Chemical Society). Preis: geb. £ 2.

Egli, Paul H.-Washington: **Thermoelectricity.** Including the Proceedings of the Conference on Thermoelectricity, Sponsored by the Naval Research Laboratory, September 1958. X, 407 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (New York 1960, John Wiley & Sons). Preis: geb. $ 10.00.

Gatos, Harry C.-Cambridge, Mass., unter Mitarbeit von *J. W. Faust* und *W. J. Lafleur*: **The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors.** XI, 526 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (New York 1960, John Wiley & Sons). Preis: geb. $ 12.50.

Herdan, G.-Bristol, unter Mitarbeit von *M. L. Smith, W. H. Hardwick, P. Connor*-Harwell: **Small Particle Statistics – An Account of Statistical Methods for the Investigation of Finely Divided Materials.** – 2. überarbeitete Auflage. XXIII, 418 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und zahlreichen Tabellen (London 1960, Butterworths Scientific Publications). Preis: geb. 80 s.

Jasquier, M. R.-Lyon: **Une Nouvelle Théorie de la Combinaison Chimique et des Etats de la Matière, ses Applications.** Conférence faite à l'Association Française des Techniciens du Pétrole le 14 Décembre 1959. (Paris 1960, l'Association Française des Techniciens du Pétrole). Ohne Preisangabe.

Liebhafsky, H. A., H. G. Pfeiffer, E. H. Winslow und *P. D. Zemany*-Schennectady, New York: **X-Ray Absorption and Emission in Analytical Chemistry, Spectrochemical Analysis with X-Rays.** X, 357 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (New York 1960, John Wiley & Sons). Preis: geb. $ 13.50.

Martinot, André-Lagarde: **Similitude Physique, Exemples D'Applications à la Mécanique des Fluides.** (Mémorial des Sciences Physiques Directeurs: *H. Villat, G. Ribaud*, Fascicule LXVI). 70 Seiten mit einigen Abbildungen und einigen Tabellen (Paris 1960, Gauthier-Villars). Preis: brosch. Nffr 14.—.

Noll, Walter-Leverkusen: **Chemie und Technologie der Silicone.** XV, 460 Seiten mit 101 Abbildungen und 97 Tabellen (Weinheim 1960, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 39,80.

Nylén, Paul-Stockholm und *Nils Wigren*-Linköping: **Einführung in die Stöchiometrie.** 8. und 9. vermehrte und verbesserte Auflage. XII, 241 Seiten (Darmstadt 1960, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag). Preis: kart. DM 20,—.

Laurence, Picken-Cambridge: **The Organization of Cells and other Organisms.** XXXIII, 629 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und zahlreichen Tabellen (London 1960, Oxford University Press). Preis: geb. 84 s.

Reiff, Ferdinand-Mannheim, *Robert Kautzmann*-Karlsruhe, *Heinrich Lüers*-München und *Max Lindemann*-München: **Die Hefen, Bd. 1 (Die Hefen in der Wissenschaft).** XXIV, 1024 Seiten mit 130 Abbildungen und 159 Tabellen (Nürnberg 1960, Verlag Hans Carl). Preis: geb. DM 168,—.

Wheland, G. W.-Chicago: **Advanced Organic Chemistry.** 3. Auflage. XI, 871 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (New York, 1960, John Wiley & Sons). Preis: geb. $ 17.50.

Wyckoff, Ralph W. G.: **Crystal Structures – Supplement V Additions to Chapters II–XV, Inorganic Formula Index, Mineralogical Name Index, and Index to Organic Compounds (1960).** Lose Blätter (New York 1960, Interscience Publishers, Inc.). Preis: $ 26.50.

Hrsg. Redaktionsstab der „*International Abstracts of Biological Sciences*"-London, und *F. Wewalka*-Wien: **Biochemistry – Bd. XV, Zusammenfassungen der Sektionsberichte u. Sachregister zu den Symposien und Kolloquien-Bänden.** (Proceedings of the Fourth International Congress of Biochemistry, Wien 1–6 Sept. 1958. General Editor: *O. Hoffmann-Ostenhoff*-Wien, Secretary General of the Congress – I.U.B. Symposium Series Vol. 17). 293 Seiten (Oxford 1960, Pergamon-Press). Preis: geb. 100 s.

Referate

2. Grundwissenschaften

b) Physikalische Chemie

Boelhouwer, C. u. *H. I. Waterman* (Lab. of Chem. Engng., Techn. Univ., Delft, Niederlande). **Die Viskosität von cis- und trans-Decalin.** (Recueil **77**, 411–415, 1958.)

Bei Verwendung der Meßdaten von *Seyer* u. *Leslie* (J. Amer. Chem. Soc. **64**, 1912, 1942) zur Berechnung der Werte der kinematischen Viskosität ν (Centistokes) zeigte es sich, daß die empirische Formel von *Cornelissen* u. *Waterman* zur Wiedergabe der Temperaturabhängigkeit von ν, $\log \nu = A/T^x + b$ (T = absolute Temperatur; A, B und x sind Konstanten) im Falle von cis- und trans-Decalin im Temperaturintervall von —10° bis +160° die experimentellen Werte bis auf ± 0,8% erfüllt, abgesehen von einer geringen Abweichung bei cis-Decalin bei 110° (Fehler 1,2%).: Für die Konstanten sind dabei folgende Werte einzusetzen: $x = 2{,}00$, $A = 119380$, $B = -0{,}81443$ für cis-Decalin; $x = 1{,}65$, $A = 16435{,}14$, $B = 1{,}00799$ für trans-Decalin. Weiter fand man, daß sich aus den Viskositätswerten nicht auf ein anomales Verhalten des cis-Decalin bei Temperaturen > 100° schließen läßt, wie es von *Seyer* u. *Leslie* vermutet wurde. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Casassa, E. F. (Mellon Inst., Pittsburgh, Pa., USA). **Über die Bestimmung der thermodynamischen Wechselwirkung in Lösungen von Gemischen aus zwei Polymerfraktionen.** (Polymer **1**, 169–177, 1960).

Damit der 2. Virialkoeffizient einer Lösung aus zwei scharfen Polymerfraktionen in einem guten Lösungsmittel als Funktion der Zusammensetzung der gelösten Stoffe durch ein Maximum läuft, ist es notwendig, daß der Wechselwirkungskoeffizient der ungleichen Arten größer als jeder Koeffizient für die Wechselwirkung der gleichen Arten ist. Die 3 Wechselwirkungskoeffizienten lassen sich aus Messungen an 3 verschiedenen Zusammensetzungen berechnen, doch müssen die Daten mit höchstmöglicher Präzision bestimmt sein. Die Verwendung von Ergebnissen, die das gesamte Zusammensetzungsintervall erfüllen, um diese Größen zu bestimmen, d. h. die Verwendung all der Daten zum Erhalt der besten Parameter in der analytischen Form, die man thermodynamisch für die Abhängigkeit des Virialkoeffizienten der Lösung von der Zusammensetzung benötigt, ist ein brauchbarerer Weg zur Feststellung des Auftretens eines Maximums als die vollständig empirische Bestimmung seiner Gegenwart. Diese Analyse bestätigt die Realität der für 2 Systeme von gemischten Fraktionen berichteten Maxima (Fraktionen identisch außer hinsichtlich des Molekulargewichts), während bei einem 3. System anscheinend ein fraglicher Teil vorliegt, obwohl die Gegenwart des Maximums nach der Theorie von *Flory* u. *Krigbaum* in sämtlichen 3 Fällen erforderlich wäre.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Claesson, S. (Inst. f. phys. Chem. Uppsala, Schweden). **Physikochemische Messungen an extrem verdünnten, makromolekularen Lösungen.** (Makromol. Chem. **35**, 75–93, 1960.)

Bei den üblichen Konzentrationen sind in der makromolekularen Chemie die Molekel ineinander verstrickt, und nur bei hohen Verdünnungen wird der Abstand im Mittel zwischen den Molekeln größer als ihre Abmessungen. Als „kritische Konzentration" bezeichnet man diejenige Verdünnung, bei der die Moleküle beginnen, sich von einander unabhängig zu bewegen. Natürlich ist diese eine Funktion des Molekulargewichtes. Die Frage, ob in der Nähe der kritischen Konzentration sich die Eigenschaften makromolekularer Lösungen bedeutend ändern, wird in der Literatur mit sich widersprechenden Ergebnissen beantwortet, die man vor allem aus Viskositätsmessungen erhielt. Neuere und genaueste Messungen zeigen, daß diese Viskositätsanomalien durch Adsorption der gelösten Molekel an der Wandung des Kapillarviskosimeters hervorgerufen werden und durch die *Oehrn*sche Korrektur eliminiert werden können. Einige peinlich genaue Untersuchungen mit anderen Methoden, z. B. Sedimentations- und Diffussionsmessungen, zeigen, daß kein besonderes Verhalten der kritischen Konzentration vorliegt. Das heißt natürlich, daß man eine lineare Extrapolation der Funktionen auf Null durchführen kann, ohne beim Durchlaufen der kritischen Konzentration eine Richtungsänderung vornehmen zu müssen. In diesem Zusammenhang kann erwähnt werden, daß heute schon Messungen bei genügend

kleinen Konzentrationen möglich sind, so daß konzentrationsabhängige Wirkungen vernachlässigbar klein werden.

H. Schmidkunz (Frankfurt a. M.)

Higuchi, W. I. und *C. T. O'Konski* (Dept. of Chem., Univ. of California, Berkeley, Cal., USA). **Untersuchung der Becker-Doeringschen Theorie der Kinetik der Keimbildung.** (J. Colloid Sci. **15**, 14–49, 1960.)

Experimentelle Methoden für das Studium der Keimbildung in der Gasphase werden kritisch diskutiert, und es wird festgestellt, daß die in der Regel verwendete „Nebelkammer" für die quantitativen Untersuchungen ungeeignet sei. Es wurde deswegen eine andere Methode gewählt und entwickelt, wobei die Keime kontinuierlich in einer Wirbelströmung produziert wurden. Der Strahl, der den verdünnten Dampf enthielt, wurde mit dem Strom eines kühleren inerten Gases abgedämpft. Die experimentelle Anlage wird sehr ausführlich in Einheiten beschrieben, und die wichtigsten Teile sind schematisch dargestellt. Das Wachsen der Keime konnte mit einem Lichtstreuungsphotometer, das mit einem automatischen elektronischen Zähler gekoppelt wurde, verfolgt werden. Das Problem der Dampfkondensation in der Wirbelströmung wird auch theoretisch behandelt, und die Gleichungen für die Kinetik der Keimbildung unter den gebrauchten experimentellen Bedingungen werden aufgestellt. Die Experimente wurden mit dem Dibutylphthalat (DBP), Triäthylenglykol (TEG), und *n*-Octadekan (OCD) ausgeführt. Heterogene Keimbildung wurde mit DBP, OCD und Schwefeldampf beobachtet. Die erhaltenen Resultate erlauben eine unabhängige Bestimmung der Faktoren, die in der *Becker-Doering*schen Gleichung für die Keimbildungsgeschwindigkeit vorkommen und dadurch für die Prüfung der Theorie sehr geeignet sind. Eine ziemlich gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment wurde mit dem DBP gefunden. TEG zeigte beträchtliche Abweichungen, die durch besondere Effekte der Molekülstruktur dieser Verbindung auf das Verhalten des kritischen Keims erklärt werden.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Lauritzen, J. I., jr. u. *J. D. Hoffman* (Natl. Bur. of Standards, Washington, D. C., USA). **Bildung von kristallinen Polymeren mit gefalteten Ketten aus verdünnter Lösung.** (J. Chem. Physics **31**, 1680–1681, 1959.)

Kurze Skizze der von den Verfassern an anderer Stelle (J. Res. Nat. Bur. Standards **64 A**, 1, 1960) ausführlich beschriebenen Theorie der Kinetik der homogenen Kernbildung und des Kristallwachstums eines linearen Homopolymers aus verdünnter Lösung. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Lee, R. E., C. R. Finch u. *J. D. Wooledge* (Styrene Polymerization Lab., Polychemical Res. Dept., The DOW Chemical Co., Midland, Mich., USA). **Durchmischen von Newtonschen und nicht-Newtonschen Flüssigkeiten hoher Viskosität.** (Ind. Engng. Chem. **49**, 1849–1854, 1957.)

An Poly-α-Methylstyrol (DOW-V-2-Harz; D^{25} = 1,029) und Maissirup (D^{25} = 1,376) als Beispiele *Newton*scher Flüssigkeiten und der nicht-*Newton*sches Verhalten zeigenden Lösung von Polystyrol in Äthylbenzol (10, 20, 30, 40 und 50% Polystyrol mit den D^{25}-Werten 0,877, 0,921, 0,942, 0,950 und 0,970) wurde die Beziehung zwischen Leistungs- (power number, Intervall: 0,98–720) und *Reynolds*-Zahl (R, Intervall: 0,069–381000), die Bedeutung von scheinbarer Viskosität (im Bereiche *Newton*scher Viskositätswerte von 29–86000 cgs), Geschwindigkeit und Qualität des Durchmischens, Größe und Form des Rührers (40 bis 1600 Umdrehungen/min) untersucht. Es zeigte sich, daß der Energieverbrauch durch Prallplatten nur schwach beeinflußt wird, ferner, daß ein verkleideter Rührer eine bis 50% höhere Leistungszahl bedingte als ein unverkleideter. Die Leistungszahl eines Systems mit Doppelrührer war bei gegebener *Reynolds*-Zahl annähernd doppelt so groß als bei Verwendung eines einfachen Rührers. Bei der Bestimmung der Mischgeschwindigkeiten wurden Farbstoffe in den Flüssigkeiten dispergiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Nissan, A. H. u. *H. G. Higgins* (Dept. of Chem. Engng., Rensselaer Polytechn. Inst., Troy, N. Y., USA u. Div. of Forest Products, C.S.I.R.O., South Melbourne, Australien). **Ein molekulares Modell zum Problem der Viskoelastizität.** (Nature **184**, 1477–1478, 1959.)

Zur Prüfung der von *Nissan* früher entwickelten Theorie über das rheologische Verhalten von H-Bindungen enthaltenden Verbindungen auf der Basis ihrer molekularen und thermodynamischen Parameter wurde Eucalyptus-Pulpe von hohem Gehalt an α-Cellulose bei 35° und 45° in verschiedenem Ausmaß acetyliert, daraus Papierfolien hergestellt und schließlich deren Kraft/Dehnungs-Diagramme unter Standardbedingungen von Temperatur und Feuchtigkeitsgrad aufgenommen. Die Meßergebnisse bestätigen die Berechtigung der wesentlichen Voraussetzungen der Theorie, zwei Abweichungen in den experimentellen Kurven gegenüber deren Voraussagen werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Roscoe, R. (Physics Dept., King's Coll., Newcastle upon Tyne, Großbritannien). **Viskositätsbestimmung nach der „Methode des schwingenden Behälters". 1. Mitt.: Theoretische Betrachtungen.** (J. Physic. Soc. **72**, 576–584, 1958.)

Befindet sich eine Flüssigkeit innerhalb eines an einer Torsionsaufhängung befestigten Gefäßes, das in Rotationsbewegung um seine vertikale Achse versetzt wird, so sind Dauer und Dämpfung der dabei beobachtbaren Schwingungen eine Funktion der Viskosität (η) der Innenflüssigkeit. Die Fälle des kugel- und zylinderförmigen Behälters sowie für einen achsensymmetrischen, nur schwach von der Kugelform abweichenden werden theoretisch behandelt und die entsprechenden Formeln zur Berechnung von η abgeleitet, ebenso auch für einen achsensymmetrischen Behälter beliebiger Form bei Vorliegen hoher Schwingungsfrequenzen. Der Einfluß des Luftwiderstandes auf die Meßwerte wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Suquet, P. (Lab. de Physique, Fac. de Med., Univ., Paris, Frankreich). **Diffusion der Gase in der Umgebung einer hohlen Blase.** (J. Physique Radium **18**, 676–680, 1957).

Die Diffusion von Gasen in Richtung zur flüssigen Phase während der Kontraktion einer in einer unter Ultraschalleinwirkung stehenden Flüssigkeit vorliegenden Gasblase wird theoretisch untersucht. Demnach scheint die Hypothese von *Derout*

(Thèse, Paris 1952), nach der bei der Kontraktion auf eine adiabatische eine Phase mit konstantem Innendruck folge, bei der das Gas in die Lösung übergeht, nur mit Vorsicht anwendbar.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Vacík, J. u. *J. Cabikar* (Inst. f. physik. Chem., Karls-Univ., u. Inst. f. physik. Chem., Tschechoslowak. Akad. d. Wiss., Praha, ČSR). **Gegenstromelektrophorese auf dem Papier. 4. Mitt.: Bestimmung der Porosität und des Tortuositäts-Koeffizienten von Chromatographier-Papieren.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun, **25**, 404–409, 1960.)

Beschreibung einer neuen Methode zur Bestimmung der Porosität von feuchtem Chromatographierpapier, die auf der Verfolgung der Kinetik der Wasserverdunstung auf dem Papier beruht. Die Meßmethode für die elektrische Leitfähigkeit eines mit einer Elektrolytlösung gefüllten porösen Mediums wurde auf die Bestimmung der Leitfähigkeit von Chromatographierpapier angewandt. Durch die Kombination beider Methoden wurde die Berechnung des Tortuositätskoeffizienten möglich. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Vacík, J., O. Grubner u. *J. Dvořák* (Inst. f. physikal. Chem., Karls-Univ., Praha, u. Inst. f. physikal. Chem., Tschechoslow. Akad. d. Wiss., Praha, ČSR). **Gegenstromelektrophorese auf Papier. 5. Mitt.: Geometrische Struktur von chromatographischem Papier.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **25**, 625–635, 1960.)

Für einige Sorten von Chromatographierpapieren wurden die Strukturparameter, wie z. B. Porosität, Tortuositätskoeffizient, spezifische Oberfläche, spezifische Permeabilität und Porengröße, ermittelt. Dazu wurden zwei voneinander unabhängige Methoden herangezogen, nämlich die Durchfluß-, die Leitfähigkeits- und die gravimetrische Methode, sowie einige Hilfsmessungen. Die ermittelten Parameter genügen zur Charakterisierung des geometrischen Aufbaues des Chromatographierpapiers als porösem Träger.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Varshni, Y. P. u. *S. N. Srivastava* (Dept. of Physics, Univ., Allahabad, Indien). **Viskosität der normalen Paraffine.** (Proc. Physic. Soc. **73**, 153 bis 159, 1959.)

Unter Verwendung der Literaturwerte von *Doolitle* für Viskosität (η) und spezifisches Volumen (v) der normalen Kohlenwasserstoffe C_9H_{20}, $C_{11}H_{24}$, $C_{13}H_{28}$, $C_{17}H_{36}$, $C_{28}H_{58}$, $C_{36}H_{74}$ und $C_{64}H_{130}$ im Temperaturbereich von ca. 263–573° K ließ sich zeigen, daß die Temperaturabhängigkeit von η durch die *Andrade-Guzman*-Gleichung $\eta = Ae^{b/T}$ (A und b sind Konstanten, T bedeutet die absolute Temperatur) außer im Falle des $C_{17}H_{36}$ innerhalb eines mittleren Fehlers von ca. 1,8% erfüllt wird. Die von *Andrade* 1934 vorgenommene Berücksichtigung von v in der Gleichung $\eta = v^{1/3} = Be^{c/vT}$ (B und c sind Konstanten) führt zu stärkeren Abweichungen zwischen den theoretischen und den Meßwerten. Das Versagen der *Andrade-Guzman*-Gleichung im Falle von $C_{17}H_{36}$ wird auf Unrichtigkeit des angegebenen η-Wertes für 293,3° K zurückgeführt. Für die untersuchten Kohlenwasserstoffe wurden folgende Werte (in cal/Mol) für die Aktivierungsenergie des viskosen Fließens berechnet (Reihenfolge $C_9 \rightarrow C_{64}$): 2320, 2749, 3010, 3451, 4078, 4409, 5194. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

c) Anorganische Chemie

Borgen, O., K. Grjotheim u. *S. Urnes* (Trondheim, Norwegen). **Infrarotuntersuchungen an glasigen und kristallinen Proben im System KNO_3–$Ca(NO_3)_2$.** (Glastechn. Ber. **33**, 52–55, 1960.)

Aus dem Vergleich der Infrarotspektren von kristallinem KNO_3 und $Ca(NO_3)_2$ mit KNO_3 — $Ca(NO_3)_2$-Gläsern ergibt sich, daß die Infrarotspektren dieser Gläser Überlagerungen der Spektren ihrer kristallinen Komponenten darstellen. Die Annahme deformierter Nitrationen ist also nicht gegeben, und die strukturellen Einheiten dieser Gläser sind diskrete $Ca^{\bullet\bullet}$-, $K^{\bullet}$-Kationen und ungestörte NO_3-Anionen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

van Vlack, L. H. (Dept. of Chem. and metallurg. Engineering, Univ. of Michigan, Ann Arbor, Mich., USA). **Mikrostruktur von Silica bei Gegenwart von Eisenoxyd.** (J. Amer. ceram. Soc. **42**, 140–145, 1960).

Mischungen aus Quarz und 5–40% FeO, als Fe_2O_3 zugegeben (mit durch Isopropanol hydrolysiertem Äthylsilikat gebunden), werden zwischen 1200° und 1500° in verschieden stark oxydierenden bzw. reduzierenden Atmosphären erhitzt und mikroskopisch untersucht. Während der oxydierende Charakter der Atmosphäre keinen wesentlichen Einfluß auf die Geometrie der SiO_2-Phasen besitzt, hat die Temperatur einen geringen, aber merklichen Einfluß auf die Mikrostruktur der Cristobalit- und Tridymitausscheidungen. Fayalit und Magnetit treten nur in einigen Fällen auf, vermindern aber den Anteil an glasiger Phase. Die Mikrostrukturen der SiO_2–Fe_2O_3-Mischungen mit hohem Anteil an flüssiger Phase bestehen aus einem körnigen Skelett mit fest-fest-Kontakt, womit auch die Festigkeit von Silicasteinen ansteigt.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

d) Organische Chemie

Burnett, G. M. u. *P. J. T. Tait* (Chem. Dept., Univ., Old Aberdeen, Scotland, Großbritannien). **Stereospezifische Polymerisation von Styrol.** (Polymer **1**, 151–162, 1960.)

Die stereospezifische Polymerisation von Styrol in *n*-Heptan-Lösung durch α-$TiCl_3$-Alkylaluminium- (oder Alkylaluminium-Halid)-Katalysatoren wurde mittels einer dilatometrischen Methode untersucht. Nach einer Anfangsperiode, deren Art vom verwendeten Katalysatorsystem abhängt, ist die Gesamtgeschwindigkeit der Polymerisation proportional der Konzentration an α-$TiCl_3$, jedoch unabhängig vom Verhältnis zwischen Alkylaluminium (oder Alkylaluminium-Halid) zu α-$TiCl_3$ im Intervall 9,6–0,26. Bei Styrolkonzentrationen über 3,6 Mol/l ist die Polymerisationsgeschwindigkeit der Styrolkonzentration proportional, jedoch bei geringeren Konzentrationen ist die Geschwindigkeit etwa 2. Ordnung. Die Aktivierungsenergie beträgt annähernd 9,4 kcal/Mol für sämtliche Katalysatoren. Das Katalysatorensystem α-$TiCl_3$-Trialkylaluminium ist aktiver als die Katalysatorsysteme α-$TiCl_3$-Diäthylaluminiumchlorid und α-$TiCl_3$-Diäthylaluminiumbromid und liefert eine höhere Ausbeute an isotaktischem Polystyrol (über 90%).

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Furukawa, J., T. Tsurata, T. Imada u. *H. Fukutani* (Dept. of Industr. Chemistry, Kyoto Univ., Kyoto, Japan). **Über die katalytische Reaktionsfähigkeit von organometallischen Verbindungen für die Olefin-Polymerisation. 3. Mitt.: Vinylpolymerisation durch organische Borverbindungen.** (Makromol. Chem. **31**, 122–139, 1959.)

Es werden die katalytischen Wirkungen des molekularen Sauerstoffs und Sauerstoffverbindungen als Cokatalysator auf die durch Borverbindungen initiierte Vinylpolymerisation untersucht. Die Borverbindungen werden durch Kondensation des BF_3 mit den entsprechenden *Grignard*-Verbindungen hergestellt. Weiter werden experimentelle Angaben zur Herstellung der verschiedenen oxydierten organischen Borverbindungen, sowie über die Polymerisationsreaktion gemacht. Sauerstoff hat eine beschleunigende Wirkung, wahrscheinlich infolge Radikalwirkung. Ein Überschuß an Sauerstoff verursacht einen Abbruch der Kette. Wasserstoffperoxyd beschleunigt ebenfalls bis zu einem bestimmten Grad, darüber sinken die Ausbeuten. Organische Peroxyde und Metalloxyde erhöhen die Ausbeuten. Die katalytische Wirkung der Borverbindungen sinkt in der Reihenfolge

$(n\text{-}C_4H_9)_2$ BOB $(n\text{-}C_4H_9)_2$ > B $(n\text{-}C_4H_9)_3$ > $(n\text{-}C_4H_9)_2$ B $(O\text{-}n\text{-}C_4H_9)$ > $(n\text{-}C_4H_9)_2$ B Br > $(n\text{-}C_4H_9)_2$ B Cl .

Sauerstoff hat in diesen Fällen ebenfalls cokatalytische Wirkung. An Hand der Ergebnisse der Untersuchung scheinen die Copolymerisationen mit Trialkylbor als Katalysator über einen Radikalmechanismus zu laufen. Die Radikale entstehen durch Reaktion der organischen Borverbindung mit Sauerstoffverbindungen.

H. Wolf (Frankfurt a. M.)

Hardy, R. C. (Natl. Bureau of Standards, Washington, D. C., USA). **Viskosität von n-Hexadecan.** (J. Res. Nat. Bur. Standards **61**, 433–436, 1958.)

Für die fraktionierte Destillation bei 75 Torr nach Filtration durch Silicagel gereinigtes n-Hexadecan (Reinheitsgrad maximal 99,63 Mol.-%; F.: 18,104°) fand man den gleichen kinematischen Viskositätswert ($4{,}4635 \cdot 10^{-2}$ Stokes bei 20°) wie für die Rohsubstanz (F.: 17,262°), doch lagen die Werte für die übrigen Fraktionen niedriger. Die Viskosität der n-Hexadecan-NBS-Standard-Probe (99,94 Mol.-%; F.: 18,147°) wurde zu $4{,}4642 \cdot 10^{-2}$ Stokes oder $3{,}4540 \cdot 10^{-2}$ Poise bei 20° bestimmt. Wegen der Schwierigkeit reproduzierbarer Reinigung eignet sich n-Hexadecan bis jetzt nicht als Eichstandard für Viskositätsmessungen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Henglein, A., W. Schnabel u. *R. C. Schulz* (Inst. phys. Chem. der Univ. Köln u. Organ.-chem. Inst. der Univ. Mainz). **Die Polymerisation und Pfropf-Mischpolymerisation des Acroleins unter dem Einfluß von ^{60}Co-Gamma-Strahlen. 14. Mitt.: Polymere Acroleine.** (Makromol. Chem. **31**, 181 bis 191, 1959.)

Es werden Versuche zur Homopolymerisation des Acroleins durch Gamma-Strahlen beschrieben. Es wird gezeigt, daß Acrolein für Pfropfversuche geeignet ist. Die Homopolymerisation des Acroleins durch Bestrahlung wurde in Substanz und in Lösung durchgeführt. Im ersten Fall bekam man einen transparenten glasartigen Körper, der ähnliche Eigenschaften wie Plexiglas hat. Er ist quellbar, aber in wäßriger schwefliger Säure nicht löslich. Die Reaktion auf freie Aldehydgruppen ist negativ, was auf eine Vernetzung hindeutet. Ähnliche Verhältnisse beobachtet man beim Acrylnitril. In wäßriger Lösung bekommt man ein Polymer, das in schwefliger Säure löslich ist. In Wasser ist die Reaktion wesentlich schneller als in anderen Lösungsmitteln, was auf zwei Gründe zurückgeführt werden kann, nämlich (1) auf den nicht-stationären Reaktionsverlauf durch Ausfällung des Polymeren und (2) auf die Maskierung der Aldehydgruppe durch das Lösungsmittel. Im Polymer lassen sich Aldehydgruppen nachweisen.

Die Pfropf-Mischpolymerisation des Acroleins auf Polymethacrylester-Folie verläuft mit größerer Geschwindigkeit als die Polymerisation in Substanz. Das Polyacrolein hat eine ähnliche Struktur wie das in wäßriger Lösung hergestellte Homopolymerisat und enthält zahlreiche nachweisbare Aldehydgruppen. Bei der Polymerisation des Acrylnitrils sind die Verhältnisse ähnlich.

H. Wolf (Frankfurt a. M.)

Kienhuis, H., G. Blasse u. *J. Matze* (Chem. Lab., Natl. Defence Res. Council T. N. O., Rijswijk [Z. H.], Niederlande). **Wirkung von wasserfreier Ameisensäure auf Peptide und Proteine.** (Nature **184**, 2015–2016, 1959.)

Glycyl-α-L-glutamyl-L-serylglycin-äthylester u. Serin ergaben nach 16stündiger Behandlung mit wasserfreier Ameisensäure bei 25° positive Ninhydrinreaktion der Produkte, deren R_F-Werte bei der papierchromatographischen Analyse größer als die der Ausgangssubstanzen waren, doch wurde die elektrophoretische Beweglichkeit bei p_H 3,6 und 6,5 durch die Reaktion nicht verändert. Lysozym und Polyvinylalkohol bildeten nach der gleichen Vorbehandlung den Ferri-hydroxamsäurekomplex des Formylhydroxamats bei der Reaktion mit NH_2OH nach der Methode von *Hestrin*. Durch Messung der Extinktion dieser Komplexe bei 540 mμ und Aufnahme der UR-Spektren von Lysozym und Polyvinylalkohol nach Einwirkung von Ameisensäure erhielt man weitere Aufklärung über die Veresterung der Hydroxyaminosäurenreste im Enzym durch Ameisensäure. Die experimentellen Ergebnisse sprechen gegen das Eintreten einer N-O-Acylverschiebung durch Ameisensäure, lassen jedoch vermuten, daß eine Esterbindung mit den Hydroxylgruppen der Serin- und Threoninreste entsteht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rolla, M. u. *P. Franzosini* (Ist. di Chimica fisica, Univ., Pavia, Italien). **Spektralphotometrische Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff. 1. Mitt.: Verhalten des 2,6-Dimethyl-5-selen-γ-pyrons in binären Gemischen mit protonischen und nichtprotonischen Lösungsmitteln.** (Gazz. chim. ital. **88**, 837–850, 1958.)

Die Lösungen von 2,6-Dimethyl-4-selen-γ-pyron in 95%igem Äthanol (rot) und n-Hexan (grün) zeigen Absorptionsmaxima bei 252, 390 und 522 mμ (log ε = 3,95, 4,35, 2,50) bzw. bei 252, 324 und 650 mμ (log ε = 3,95, 4,24, 2,48). Rolle des Lösungsmittels und Einfluß der H-Bindung auf die deutliche Blauverschiebung der Bande $n \rightarrow \pi^*$ beim Übergang von einem Kohlenwasserstoff zu einem Hydroxylgruppen enthaltenden Lösungsmittel wurden bei 20 ± 0,05° spektrophotometrisch an folgenden Gemischen untersucht: Äthanol-Cyclohexan, Propanol-C_6H_{14}, Benzol-C_6H_{14}, Wasser-Äthanol, Wasser-Aceton und Äthanol-Aceton.

Der Verlauf der Bandenverschiebung in Äthanol-Gelohexan-Gemischen deutet auf die Existenz von freiem 2,6-Dimethyl-4-selen-γ-pyron und von 2,6-Dimethyl-4-selen-γ-pyron-Äthanol-Komplexen hin, wovon letztere durch Ausbildung von H-Bindungen entstehen. Durch diese H-Bindungen wird der Einfluß der Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und 2,6-Dimethyl-4-selen-γ-pyron verringert. Die Untersuchungen an den übrigen Systemen stützen die Hypothese, daß die CSe-Gruppe als Protonenacceptor bei als Protonendonator wirkenden Lösungsmitteln fungieren kann.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

f) Biologie und Medizin

Ambrosino, C. u. *J. Liberatori* (Ist. di Chim. fis., Univ. Torino, Italien). **Über die Denaturierung der Proteine und Lipoproteine des Serums. 1. Mitt.: Elektrophoretische Untersuchung der Wärmedenaturierung der Proteine und Lipoproteine des Serums in flüssiger Phase bei Gegenwart mehrwertiger Alkohole.** (Ann. Chimica **49**, 996–1010, 1959.)

Normale Sera (1 Vol.-Teil) von Pferd und Rind wurden in Gemischen aus 2 Vol.-Teilen Pufferlösungen (Veronal- und Phosphatpuffer, p_H = 6,9 bis 8,6, Ionenstärken 0,1–0,2) und 2–5 Vol.-Teilen Äthylenglykol bei den Temperaturen 55° oder 61° 15 min, oder bei 100° oder 110° 5 min lang erhitzt und anschließend elektrophoretisch untersucht. Dabei fand man als wesentliche Fraktion die von *van der Scheer, Wyckoff* u. *Charke* (J. Immunol. **40**, 39, 1941) entdeckte „Komponente C", einen Assoziationskomplex aus denaturiertem Albumin und Globulin, deren Anteil mit Temperatur und Dauer der Erhitzung zunahm. Durch Äthylenglykol trat keine Veränderung des Denaturierungsprozesses ein, doch verhinderte es Koagulation und bewirkte eine Erhöhung der Bildungsgeschwindigkeit von „Komponente C". Bei 24° war im gleichen Medium nur eine Vergrößerung der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit der normalen Sera zu beobachten, doch trat Denaturierung ein, wenn man 1,3-Butylglykol anstelle von Äthylenglykol verwendete und die Lösung 3–8 Tage bei dieser Temperatur aufbewahrte. In diesem Falle zeigten die Diagramme eine Aufspaltung der Spitzen für α- und β-Globulin, ferner zwei neue homogene Fraktionen mit Wanderungsgeschwindigkeiten zwischen denen von β- und γ-Globulin. Bei 110° erhielt man mit 1,3-Butylglykol das gleiche Ergebnis wie mit Äthylenglykol.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ambrosino, C., J. Liberatori, G. Lenti u. *A. Calciati* (Ist. di Chim. fis. u. Ist. Patol. spec. med. e metodol. clin., Univ., Torino, Italien). **Über die Denaturierung der Proteine und Lipoproteine des Serums. 2. Mitt.: Immunoelektrophoretische Untersuchung der Wärmedenaturierung von Proteinen und Lipoproteinen des Serums bei Gegenwart mehrwertiger Alkohole.** (Ann. Chimica **49**, 1011–1020, 1959.)

Normales Rinderserum (1 Vol.-Teil) wurde jeweils im Gemisch mit 2 Vol.-Teilen Phosphatpuffer (p_H = 8,03, Ionenstärke 0,2) und 2 Teilen Äthylenglykol 5, 10, 30 und 180 min bei 110°, 80°, 57° oder 50° erhitzt und anschließend Kaninchen zwecks Gewinnung von Antiserum eingespritzt. Bei der Elektrophorese der denaturierten Seren im Agar-Agar zeigte sich durch immunochemische Entwicklung, daß im Falle der Glykolbehandlung einige der Proteine beim Erhitzen ihre elektrophoretische Beweglichkeit und Antigeneigenschaften behalten. Die Empfindlichkeit der immunoelektrophoretischen Methode ließ sich an 60 Tagen bei Gegenwart von Äthylenglykol bei 24° aufbewahrtem Serum zeigen, in dem bei der Entwicklung mit Kaninchen-Antiserum, das aus 5 min bei 110° erhitztem normalen Rinderserum gewonnen worden war, vier Fällungsfraktionen nachzuweisen waren, nämlich β- und γ-Globulin, Albumin und Fraktion ϱ.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bacq, Z. M., P. Fischer u. *A. Herve* (Lab. de Pathol. Gén. et de Radiothér.; Lab. de Rech. pour la Protection des Populations Civ., Univ., Liège, Belgien). **Schutz der Maus gegen Röntgenstrahlen durch Fluoracetat.** (Arch. int. Physiol. **66**, 75–77, 1958.)

Wurden Mäuse (Versuche an 500 Tieren von je 18–22 g in Zehnergruppen) einer Röntgenstrahlendosis von ca. 750–800 r ausgesetzt, so betrug die Mortalität innerhalb von 30 Tagen nach dem Strahleninsult 92,5%. Sämtliche Tiere gingen ein, denen 2,5–5 mg/kg Körpergewicht Na-Fluoracetat intraperitonial 24 Stunden vor (10 Tiere) oder 5 Stunden nach (40 Tiere) der Bestrahlung verabreicht worden war, dagegen nur ca. 50%, wenn die Injektion nur 5 oder 2 Stunden vorher erfolgte. Die Mortalität durch Verabreichung von 2,5 oder 4–5 mg/kg Körpergewicht allein betrug 16 bzw. 28%, in der Regel bereits innerhalb der ersten 48 Stunden. Diese Ergebnisse stehen zwar nicht in Widerspruch zur Annahme einer Schutzwirkung des Na-Fluoracetats über die Inaktivierung der DN-asen durch die im Innern der Zellen ausgelöste Anhäufung von Citronensäure, doch scheinen auch andere Mechanismen möglich, wie z. B. über die Verminderung des O_2-Druckes in den Zellen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Barnard, E. A. u. *W. D. Stein* (Dept. of Zool., Univ. of London, King's Coll., Strand, London, Großbritannien). **Der Histidinrest im aktiven Zentrum der Ribonuclease. 1. Mitt.: Eine spezifische Reaktion mit Bromessigsäure.** (J. mol. Biol. **1**, 339–349, 1959.)

Bromessigsäure reagiert ziemlich leicht mit Ribonuclease unter Bildung eines inaktiven Derivats, in welchem bei p_H = 7 eine Carboxymethylgruppe je Molekel des Enzyms eingeführt wurde. Es wurde gezeigt, daß es sich bei diesem speziellen Rest im substituierten Enzym um einen der vier Histidinreste der Molekel handelt, Die Geschwindigkeit, mit der dieser Histidinrest mit Bromessigsäure reagiert, ist wesentlich größer als bei der Reaktion mit freiem Histidin, weshalb der Rest im Enzym aktiviert sein muß. Bei Gegenwart von Cytidylsäure, einem Konkurrenzinhibitor des Enzyms, wird dessen Reaktion mit Bromessigsäure wesentlich verlangsamt, was andeutet, daß der betrachtete Histidinrest im aktiven Zentrum des Enzyms liegt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Brent, R. L. M. M. MacLaughlin u. *J. N. Stabile* (Walter Reed Army Inst. of Res., Walter Reed Army Med. Center, Washington, D. C., USA). **Strahleneinfluß auf den Glutamin-Oxalessigsäure-Transaminase-Spiegel des Serums.** (Radiation Res. **9**, 24–32, 1958.)

Der Gehalt an Glutamin-Oxalessigsäure-Transaminase (GOT) des Serums wurde in Kaninchen und Ratten nach Ganzkörperbestrahlung mit einer

Dosis von 700 r bestimmt, sowie in Ratten nach Verabreichung einer Dosis von 5000 r im Leberbezirk. 24 Stunden nach dem Strahleninsult war im Falle der Kaninchen deutlich eine geringe Erhöhung des GOT-Spiegels festzustellen, jedoch nicht bei den Ratten. Mögliche Ursachen dieser Diskrepanz werden diskutiert. Die GOT-Bestimmung erwies sich wegen ihrer geringen Empfindlichkeit als ungenügende Testmethode für die biologische Dosimetrie. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Detrick, L. E., H. C. Upham, D. Highby u. *T. J. Haley* (Div. of Pharmacol. and Toxicol. and Sect. of Pathol., Atomic Energy Project, School of Med., Univ. of California, Los Angeles, Cal., USA). **Lokalisierung und Retention von Dextran in normalen und röntgenbestrahlten Kaninchen.** (J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **47**, 93–97, 1958.)

Intravenöse Verabreichung (einmalig und mehrfach) von Kochsalz oder Dextran blieb ohne Einfluß auf die durch akute Ganzkörperbestrahlung mit 500 r bei Kaninchen hervorgerufenen Nachwirkungen (schockartiges Strahlensyndrom sowie kleinere histopathologische Veränderungen der Leber). 60 Tage nach dem Strahleninsult war kein wesentlicher Unterschied zwischen unbestrahlten und bestrahlten Tieren hinsichtlich Speicherung und Verteilung des injizierten Dextran festzustellen. Die in den Organen gespeicherte Dextranmenge war der verabreichten Dosis direkt und der seit der Injektion verflossenen Zeit umgekehrt proportional. Die Bestrahlung blieb ohne Einfluß auf die Speicherung von Dextran.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Dunjic, A., H. Maisin u. *P. Madague* (Dept. de Radiobiol., Inst. du Cancer, Univ., Louvain, Belgien). **Schutzwirkung von Cysteamin gegen akutes Lungensyndrom in Ratten nach Einwirkung von Röntgenstrahlen.** (Arch. int. Physiol. **66**, 22 bis 28, 1958.)

Für das zwischen dem 30. und 90. Tage nach Röntgenbestrahlung der Brustgegend von Ratten mit einer Dosis von etwas über 1000 r auftretende akute Brustsyndrom wurde ein LD_{50}-Wert von 90 Tagen bestimmt. Wurde den Tieren je 10 mg Cysteamin intraperitoneal vor dem Strahleninsult verabreicht, so wurde dadurch die Strahlenempfindlichkeit des Brustgewebes herabgesetzt und eine Erhöhung der für den gleichen LD_{50}-Wert anwendbaren Strahlendosis um 34,9% erreicht. Dieser Schutzeffekt des Cysteamins wird mit dem an anderen Geweben und Organen bekannten verglichen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Fröhlich, F. u. *M. Schmuntzsch* (Inst. f. exp. Physik, Univ. Halle/Saale). **Eine Methode zur Streulichtbestimmung in Prismenspektralphotometern.** (Optik **17**, 65–69, 1960.)

Beschreibung einer Methode zur Bestimmung des Streulichtes in Prismenspektralphotometern. Dieses gestattet im Gegensatz zu den bisher allgemein üblichen rein empirischen Bestimmungen, den relativen Streubetrag und dessen Spektralverlauf rechnerisch zu ermitteln. Dies wird erreicht durch eine spezielle Annahme über die Streufunktion und nach geeigneter Normierung bei einer experimentell günstig liegenden Wellenlänge.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Horne, R. W. (Electron Microscop Group, Cavendish Lab., Univ. of Cambridge, Großbritannien). u. *J. Nagington.* **Elektronenmikroskopische Untersuchungen über Entwicklung und Struktur des Poliomyelitis-Virus.** (J. mol. Biol. **1**, 333–338, 1959.)

Die Anwendung der Kaliumphosphorwolframat-Negativanfärbungstechnik auf Fragmente von HeLa-Zellen, die mit Poliovirus infiziert sind, wird beschrieben. Mit ihrer Hilfe gelang es, die Ansammlung von Virusteilchen aus Untereinheiten innerhalb einer Membran durch elektronenmikroskopische Aufnahmen hoher Auflösung zu beobachten. Als vorläufiges Ergebnis konnte die Gegenwart von 3 verschiedenen Arten des Virusteilchens (vollständige, unvollständige und leere Schalen) festgestellt werden. Die Anordnung der Untereinheiten des Proteinmantels scheint icosahedraler Symmetrie (532) zu entsprechen, wie durch die Aufnahme von Röntgen-Beugungsdiagrammen vorausgesagt wurde. Sämtliche 3 Typen des Poliovirus haben anscheinend einen Durchmesser von ca. 300 Å mit Proteinuntereinheiten von annähernd 60 Å Durchmesser.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Huisman, T. H. J., J. van de Brande u. *C. A. Meyering* (Dept. of Pediatrics, State Univ., Groningen, Niederlande). **Untersuchungen über die Heterogenität von Hämoglobin. 3. Mitt.: Die Heterogenität einiger tierischer Hämoglobine.** (Clin. Chim. Acta **5**, 375–382, 1960.)

Die Hämoglobine eines ausgewachsenen und eines 9 Monate alten Schimpansen wurden durch Chromatographie auf Carboxymethylcellulose in verschiedene Fraktionen aufgetrennt, die sich durch die angewandten Methoden nicht von den entsprechenden Fraktionen des menschlichen Hämoglobins unterscheiden ließen. Dabei fand man eine enge Beziehung zwischen der Subfraktionierung mittels Stärkegel-Elektrophorese und Chromatographie mittels Carboxymethylcellulose. Die enge Verwandtschaft zwischen den Hämoglobinen der Feten von Schimpanse und Mensch zeigte sich in ähnlichem elektrophoretischem und chromatographischem Verhalten, durch hohen Widerstand gegenüber Alkali-Denaturierung und durch die gleiche Verschiebung der Tryptophan-Bande bei der UV-Absorption. Die Hämoglobine von ausgewachsenen und neugeborenen Kühen, Ziegen und Schafen erwiesen sich bei der Chromatographie auf Carboxymethylcellulose als inhomogen. Dabei wurden zwei schneller eluierbare Fraktionen beobachtet; im Blut von Kuhfeten fand sich außerdem noch eine kleine langsame Fraktion. Die Anteile an den Fraktionen Hb_0 und Hb_1 waren ziemlich konstant. Es scheint demnach möglich, daß der Ursprung der Hb_1-Fraktionen der gleiche ist, wie man ihn für die entsprechenden kleineren Fraktionen der Typen von Human-Hämoglobin vermutet. Da 2 kleinere Fraktionen des Hämoglobins von Ziegenfeten eine erhöhte Widerstandsfähigkeit gegenüber der Alkalidenaturierung zeigten, scheinen diese Fraktionen und das alkaliwiderstandsfähige Fetenhämoglobin eng verwandt zu sein. Die Subfraktionen der Fetenhämoglobine von Kuh und Schaf zeigten keinerlei Unterschiede hinsichtlich der Widerstandsfähigkeit gegenüber Alkalien. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

King, M. V. (The Protein Structure Project, Polytechnic Inst. of Brooklyn, N. Y., USA). **Elementarzelle und Raumgruppe von kubischem Glucagon.** (J. mol. Biol. **1**, 375–378, 1959.)

Das hyperglycemische Pankreashormon Glucagon läßt sich in Form kubischer Kristalle gewinnen,

die die Form {110} zeigen und die Raumgruppe $P_{21}3$ mit $a = 47{,}94$ Å. In der Elementarzelle befinden sich 12 Molekel vom Molekulargewicht 3482. Durch einen Gewichtsverlust von 41 ± 2,5% beim Trocknen wird ein Hydratationsgrad erkennbar, wie er für Proteinkristalle typisch ist. Die Kristalle lassen sich aus Phosphatpuffer und Glycinpuffer gewinnen. Die Raumgruppe setzt voraus, daß die Molekeln in Triaden um die dreifache Achse gruppiert sind. Hierauf und auf der Voraussetzung, daß die Molekeln ununterbrochene α-Helices unter den im Kristall vorliegenden Bedingungen bilden (was durch die Aminosäuren-Sequenz ermöglicht wird), wurde ein spekulatives Strukturmodell entwickelt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Liébecq, C. u. *S. Liébecq-Hutter* (Labors. de Biochem.; Labors. de Rech. pour la Protection des Populations Civiles, Univ., Liège, Belgien). **Entwicklung des Gehalts an Citronensäure in den Geweben der Maus nach Injektion von Fluoracetat und Bestrahlung.** (Arch. Int. Physiol. **66**, 77–78, 1958.)

Durch eine Injektion von Fluoracetat in einer Dosis von 5 mg/kg Körpergewicht gingen in der Regel 25–30% der Tiere ein. Es ließ sich zeigen, daß die durch Fluoridacetat ausgelöste Anhäufung von Citronensäure in den Nieren 2 Stunden nach der Verabreichung bereits beträchtlich ist und 10 bis 15 Stunden andauert, während der Rückgang auf die Citronensäure-Normalwerte 2 Tage benötigt. Letzterer Prozeß läßt sich durch Röntgenbestrahlung in der 5. Stunde nach der Fluoracetat-Injektion beschleunigen, wobei die Citronensäure-Resorption bereits 19 Stunden später abgeschlossen ist. Bei Milz und Gehirn war der Strahleneffekt ähnlich, während der Citronensäuregehalt des Herzmuskels nach 9 Stunden noch nicht von dem der unbestrahlten Fluoridacetat-behandelten Tiere abwich. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Mádlo, Z. (Inst. f. Arbeitshygiene u. Berufskrankheiten, Praha, ČSR). **Isolierung und Eigenschaften der Cystein-Desulfhydrase.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **25**, 729–735, 1960.)

Beschreibung eines Verfahrens zur Isolierung der Cystein-Desulfhydrase aus Katzenleber, das die Erhöhung der spezifischen Aktivität des Enzyms um das 200fache gestattet. Für die Isolierung wurde die Wärme- und Äthanolfällung verwendet, schließlich wurde das aktive Enzym mittels Kupfer-(II)-Ionen gefällt. Die Bindung zwischen Pyridoxalphosphat und dem Apoenzym ist wahrscheinlich eine Nicht-Ionen-Bindung. Die Cystein-Desulfhydrase bildet keinen Enzym-Metall-Komplex und läßt sich auch nicht als Metalloenzym auffassen. Bei der Dialyse gegen Wasser tritt nicht nur Abspaltung des Coenzyms, sondern auch Inaktivierung des Apoenzyms ein. Da sich weder die teilweise Inaktivierung beim bloßen Auftragen auf Chromatographierpapier noch die völlige Inaktivierung unter dem Einfluß des elektrischen Stroms durch Pyridoxalphosphat aufheben läßt, erfolgt hier offenbar die Inaktivierung des Coenzyms. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Nerurkar, M. K., A. J. Baxi u. *M. B. Sahasrabudhe.* (Indian Cancer Res. Centre, Biol. Div., Atomic Energy Establishment, Bombay, Indien). **Einfluß der Verabreichung von Methionin nach Strahleneinwirkung auf die Ausscheidung von Harnstoff, Harnsäure und Kreatinin.** (J. sci. ind. Res. [New Delhi], Sect. C **16**, 175–178, 1957.)

An einem Inzuchtstamm von männlichen Albinoratten wurde der Einfluß einer 30 min nach Ganzkörper-Röntgenbestrahlung mit 600 r intraperitoneal erfolgenden Verabreichung von Methionin auf Körpergewicht, Nahrungsaufnahme, N-Gleichgewicht und N-Verteilung im Urin untersucht. Die Methioninbehandlung wirkte sich in Steigerung von Wachstumsgeschwindigkeit und Nahrungsaufnahme und Verringerung der N-Ausscheidung gegenüber den gleichfalls bestrahlten Kontrolltieren aus. So lagen die ausgeschiedenen Mengen an Harnstoff, Harnsäure und Kreatinin nur noch um ca. 50% über den bei den unbestrahlten Kontrolltieren gemessenen Werten, bei den bestrahlten Kontrolltieren dagegen um ca. 100%; sie gingen bereits am zweiten Tage unter die Normalwerte zurück, während ohne Methionin der unmittelbare Strahleneinfluß 4–5 Tage vorhielt. Die nach Strahleneinwirkung beobachtbare erhöhte Ausscheidung von Harnsäure und Kreatinin wird auf Zerstörung von Gewebe und Zellen zurückgeführt. Methionin soll diesem Effekt entgegenwirken, einerseits durch seine Funktion als essentielle Aminosäure und andererseits durch die Wirkung als Transmethylierungsmittel.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schmid, H. (Inst. für physikal. Chem. der T.H. Wien, Österreich). **Polarisierende Wirkung krebshemmender Stoffe auf carcinogene Substanzen.** (Monatsh. Chem. **88**, 344–346, 1957.)

Der Verfasser vermutet, daß Dipole mit einem entsprechend hohen permanenten Dipolmoment, wie z. B. Aminosäuren oder Ionen, krebserregende Stoffe durch Polarisierung und Anlagerung unwirksam machen, wobei stets solche polare Stoffe zur Anwendung kommen müssen, deren Verbindungen mit den carcinogenen Stoffen vom Körper leicht ausgeschieden werden. Die Eignung des N-Oxyd-Lost (= Bis-(β-Chloräthyl)-methylamin-N-Oxyd) für die Rezidivprophylaxe des Karzinoms wird von diesem Gesichtspunkt aus diskutiert. Für die Latenzzeit des Krebses sollen die im Körper vorhandenen Aminosäuren verantwortlich sein.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

3. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen

Ikeda, S. u. *T. Isemura* (Fac. of Sci., u. Inst. for Protein Res., Univ., Osaka, Japan). **Einfluß der Ionisierung auf das Verhalten unlöslicher monomolekularer Schichten.** (Bull. Chem. Soc. Japan **33**, 131–137, 1960.)

Der Einfluß von Salz auf ionisierte monomolekulare Schichten wird durch ein Modell der „Oberflächenphase" behandelt, bei dem ionisierte Gruppen von monomolekularen Schichten gleichförmig aufgelöst sind. Um die Verteilung der diffundierbaren Ionen zwischen der Grenzfläche und den Innenphasen zu bestimmen, wurden die Methoden des Membran-Gleichgewichts und der λ-Näherung verwendet. Die erstere Methode bildet einen Spezialfall der zweiten. Der Beitrag der Ionisierung zum Oberflächendruck wurde thermodynamisch berechnet. Es zeigte sich, daß die nach der ersten Methode ermittelten Ergebnisse vollständig mit denjenigen übereinstimmen, die sich nach der Theorie der diffusen Doppelschicht ergeben, wenn die Dicke der Oberflächenphase zu $2/K$ (K = *Debye-Hückel*-Parameter) und das elektrische Potential

der ionisierten Gruppen doppelt so hoch wie das Membranpotential gewählt werden. Prüft man zwei grundsätzlich verschiedene monomolekulare Schichten, so führt die erste Methode zu einigen Widersprüchen, obwohl sie die experimentellen Daten qualitativ zu erklären vermag. Die zweite, allgemeinere Methode kann diese Schwierigkeit umgehen und liefert vernünftige Werte für den Oberflächendruck einer ausgedehnten monomolekularen Schicht. Es ergibt sich jedoch, daß selbst die λ-Näherung noch versagt, wenn das Verhalten der ionisierten monomolekularen Schichten in dem Flächenbereich beschrieben werden soll, der bei ihnen in der Regel vorliegt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Kodera, K. u. *Y. Onishi* (Dept. of Chem., Fac. of Industrial Arts, Techn. Univ., Sakyo-ku, Kyoto, Japan). **Die Molekel-Querschnitte zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Festkörpern. 2. Mitt.: Titan- und Silicium-Dioxyd.** (Bull. Chem. Soc. Japan **33**, 338–343, 1960.)

Bei der Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Titan- und Siliciumdioxyd nach der BET-Methode erwiesen sich Argon, Stickstoff und Sauerstoff als geeignete Adsorbate, ebenso war *n*-Butan brauchbar. Kohlendioxyd kann jedoch nur mit Vorsicht angewandt werden, da es in einigen Fällen ungenügende Ergebnisse lieferte. Außer im Falle des Stickstoffs waren die ermittelten Werte für die molekularen Querschnitte von gleicher Größenordnung, wie man sie mit Ruß ermittelte.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

c) Elektrische Grenzflächenerscheinungen

Chaussidon, J. Station Centrale d'Agronomie, Inst. natl. de la Rech. agronom., Versailles, Frankreich). **Über die polyionischen Membranpotentiale.** (Comptes rendus **245**, 305–307, 1957.)

Die sich längs einer selektiven Membran, die zwei Elektrolytlösungen voneinander trennt, bei Änderung von Art und Konzentration der beiden Lösungen einstellenden Potentialdifferenzen wurden an vier verschiedenen Arten von Systemen untersucht: (a) H/Na, H/K, H/Rb, Na/Li, Na/K, Na/Rb, Na/NH_4, Li/Rb, K/NH_4; (b) Ca/Mg, Ca/Ba, Ca/Sr, Ba/Mg, Ba/Sr; (c) Ca/H, Ca/K, Ba/H, Ba/K; (d) K/K + H. Man fand, daß durch Bestimmung des Membranpotentials die Ermittlung der Aktivität der einen von zwei in einer Lösung enthaltenen verschiedenen Ionenarten gleichen Ladungsvorzeichens möglich ist, wenn die Aktivität der 2. Ionenart durch eine unabhängige Methode (z. B. H^+ durch Glaselektrode) bestimmt wird. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Koutecký, J. u. *J. Weber* (Inst. f. physikal. Chem., Tschechoslow. Akad. d. Wiss., Praha, ČSR.) **Theorie der durch die Adsorption des elektroinaktiven Stoffes bei einer reversiblen Elektrodenreaktion beeinflußten polarographischen Ströme.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **25**, 1423–1425, 1960.)

Es wird gezeigt, daß die Lösung des allgemeineren Falles der durch die Adsorption des elektroinaktiven Stoffes bei einer reversiblen Elektrodenreaktion beeinflußten polarographischen Ströme auf die Lösung des Falles mit einer in einer Richtung verlaufenden Elektrodenreaktion übergeführt werden kann. Diskutiert wird der Einfluß der Irreversibilität der Elektrodenreaktion auf den Charakter der Strom/Zeit-Kurven und die Abhängigkeit des polarographischen Halbstufenpotentials von der Konzentration des grenzflächenaktiven Stoffes. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Trurnit, H. J. (Res. Inst. for Advanced Study, Baltimore, Md., USA). **Theorie und Methode für die Ausbreitung von monomolekularen Proteinfilmen.** (J. Colloid Sci. **15**, 1–13, 1960.)

Eine Methode zur Herstellung von realen monomolekularen Oberflächenfilmen (H-Filme) auf Wasser oder auf Pufferlösungen wird beschrieben. Diese besteht aus folgendem: ein Glasstab ($2r = 5$ mm) mit abgerundetem oberem Ende wird in einen Trog vertikal eingesetzt. Die Proteinlösung wird dann mit einer bestimmten und konstanten Fließgeschwindigkeit aus einer Pipette von oben auf den Stab gegossen. Wenn Stablänge, Konzentration der Proteinlösung und Fließgeschwindigkeit richtig gewählt sind, diffundieren alle Proteinmoleküle während des Fließens am Glasstab in die Grenzfläche Lösung/Luft, verbreiten sich an derselben, so daß sie, wenn sie endlich die Wasser- oder Pufferoberfläche im Trog erreichen, einen realen monomolekularen Film bilden. Die theoretische Grundlage der Methode wurde aus der Diffusionstheorie abgeleitet und die experimentellen Parameter (Konzentration, Glasstablänge, Fließgeschwindigkeit) im Lichte der Theorie erläutert.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

b) Emulsionen

Brodnyan, J. G. u. *G. L. Brown* (Rohm & Haas Co., Philadelphia, Pa., USA). **Emulsionsteilchengröße. I. Die Seifentitration der akrylartigen Emulsionen.** (J. Colloid Sci. **15**, 76–82, 1960.)

Eine abgeänderte Methode zur Bestimmung der Emulsionsteilchengröße, die auf der Seifentitration beruht, wird beschrieben. Anstatt elektronenmikroskopisch wurde die effektive Oberflächengröße der verwendeten Seifen aus den Grenzflächenspannungen ermittelt. Die Grenzflächenspannung wässeriger Lösungen von grenzflächenaktiven Substanzen und von *n*-Hexan wurde mittels der Ringmethode gemessen und die effektive Oberfläche aus der *Gibbs*schen Adsorptionstherme berechnet. Da 0,2 m NaCl der Seifenlösung zugegeben wurde, konnte die einfache *Gibbs*sche Gleichung (Faktor = 1) angewandt werden. Für zwei ionogene grenzflächenaktive Substanzen (Natriumdodecylsulfat und Natriumalkylarylpolyäthersulfonat) und eine nichtionogene grenzflächenaktive Substanz (Octylphenyl-polyäthoxy-äthylalkohol) wurde auf diese Weise die Oberflächengröße bestimmt. Dieselben Substanzen wurden dann zur Titration mehrerer acrylartiger Emulsionen gebraucht, um deren Oberflächendurchmesser festzustellen. Die so erhaltenen Durchmesser stimmten mit denen, die mittels der Ultrazentrifuge erhalten worden waren, gut überein.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlenhydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)

Elias, H. G. (T. H. München). **Ultrazentrifugen- und Diffusionsmessungen an nicht-Newtonschen Lösungen nativer Dextrane. 4. Mitt.: Über extrem große Makromoleküle.** (Makromol. Chem. 33, 166 bis 180, 1959.)

In der vorliegenden Arbeit wird das Sedimentations- und Diffusionsverhalten einer nicht-*Newton*schen Lösung untersucht. Man verwendet Lösungen von nativem Dextran in Wasser und Formamid sowie eine 6 m-wäßrige Lösung von Harnstoff. Das verwendete Dextran enthält mindestens zwei, sich um Größenordnungen im Molekulargewicht unterscheidende Anteile. Der Zahlenwert des hohen Molekulargewichts des einen Anteils liegt bei 3×10^8, er wird weniger durch das Lösungsmittel als durch das Auswerteverfahren beeinflußt. Man kann annehmen, daß die erhaltenen Molekulargewichte nicht von Assoziationsvorgängen bedingt werden. Auch der Vergleich mit den für Mehrfachstreuung korrigierten Werten aus Streulicht-Messungen bestärken diese Annahme. Erst bei sehr hohen Sedimentationskoeffizienten zeigt sich das nicht-*Newton*sche Verhalten an einer Abhängigkeit von der Umdrehungsgeschwindigkeit. Man findet, daß die Füllhöhe der Zellen keinen Einfluß ausübt. *H. Schmidkunz* (Frankfurt a. M.)

Husemann, E. (Univ. Feiburg i. Br.). **Über den enzymatischen Auf- und Abbau von Amylose.** (Makromol. Chem. **35**, 239–249, 1960.)

Das bekannte Reaktionsschema der Amylosesynthese konnte bei Untersuchungen mit Kartoffelphosphorylase nicht bestätigt werden. Man fand nur geringe und im Reaktionsverlauf konstant bleibende Polymerisationsgrade (DP 100–200); außerdem konnte man eine breite Molekulargewichtsverteilung feststellen, bei der sich die Zahl der Amylosemoleküle zu der der Startermoleküle wie 17:1 verhielt. Es ergab sich, daß eine außerordentlich geringe Beimengung von α-Amylase die Ursache der Abweichung war. Durch Erhitzen auf 56° kann die α-Amylase inaktiviert werden, Bei Verwendung von Phosphorylase, die von α-Amylase frei ist, entsprechen die Synthesen den Reaktionsgleichungen. Die Starterkonzentration steuert die Polymerisationsgrade, die ohne obere Grenze ansteigen können. Bis zu ca. 20% Umsatz stimmt die Verteilung der Produkte mit dem überein, was man nach *Poisson* erwarten kann. Man findet eine Proportionalität von Starterkonzentration und Reaktionsgeschwindigkeit, die auf das Vorliegen einer Mehrkettenreaktion schließen läßt. Das Sinken der Polymerisationsgrade beim phosphorolytischem Abbau geht allerdings langsamer vor sich, als nach dem Abbaugrad zu erwarten wäre. Man kommt bei Vergleichsuntersuchungen mit β-Amylase zu einer Deutung dieses Befundes. Die Ursache liegt an einer mit dem Molekulargewicht zunehmenden Bindungsfestigkeit zwischen Enzym und Polysaccharid.

H. Schmidkunz (Frankfurt a. M.)

Marx, H. u. *G. V. Schulz* (Inst. für phys. Chem., Univ. Mainz). **Methodisches zur Bestimmung der Viskositätszahl (Staudinger-Index) von Cellulosen und Cellulosenitraten.** (Makromol. Chem. **31**, 140 bis 153, 1959.)

Es wurde die Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Viskosität bei verschiedenen Mustern von Cellulosenitraten in Hinblick auf die Reproduzierbarkeit der Einzelmessung und Extrapolation auf die Konzentration $c = 0$ untersucht. Es wird weiterhin beschrieben, wie man bei Aufrechterhaltung ausreichender Exaktheit die Extrapolation nach $c = 0$ durchführen kann. Es zeigt sich, daß der eigentliche Meßfehler, der im Mittel kleiner als $\pm$ 2% ist, manchmal von der Inhomogenität des Materials überlagert wird. Als bestes Verfahren, für niedrige Konzentrationen gültig, zur Bestimmung von $[\eta]$ erwies sich die Extrapolation der η_{sp}/c-Werte von mindestens 4 Konzentrationen nach $\eta_{sp} = 0$, wobei η_{sp} für jede Konzentration aus 4 Einzelmessungen ermittelt wird. Bei Konzentrationen, so gewählt, daß die relative Viskosität $\eta_{rel} < 2$ (bzw. $\eta_{sp} < 1$) ist, kann man für $[\eta]$ nach *Schulz* und *Blaschke* die Gleichung

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}/c}{1 + K_\eta \eta_{sp}}$$ verwenden.

Für Cellulosenitrate wurde der Wert von K_η in Aceton und Äthylacetat ermittelt.

H. Wolf (Frankfurt a. M.)

Plazek, D. J. (Dept. of Chem., Univ. of Wisconsin, Madison, Wis., USA). **Dynamisch-mechanische und Kriecheigenschaften einer 23%-Cellulosenitrat-Lösung. Das Andrade-Kriechen in makromolekularen Systemen.** (J. Colloid Sci. **15**, 50–75, 1960.)

Die zeitabhängigen mechanischen Eigenschaften einer 23%-Lösung von Cellulosenitrat in Diäthylphthalat wurden untersucht. Das Molekulargewicht wurde durch Messung des osmotischen Druckes in Äthylacetat bestimmt und ein Mittelwert von 94,000 gefunden. Der Stickstoffgehalt war 12,6%. Die dynamischen Schermoduln für 14 verschiedene Temperaturen von —47 bis +35° und Frequenzen von 0,06 bis 2800 Hz wurden bestimmt. Die Kriechmessungen wurden bei 10 verschiedenen Temperaturen (von —33 bis +25°) ausgeführt. Der Schmelzpunkt wurde um 10° geschätzt. Die Kriechnachgiebigkeit $J(t)$ konnte erfolgreich durch eine abgeänderte *Andrade*-Gleichung beschrieben werden. Mit derselben Gleichung wurden die Daten, die im National Bureau of Standards für ein Polyisobutylen erhalten wurden, umgerechnet und ausgezeichnete Übereinstimmung gefunden.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Sihtola, H. (Pulp. and Paper Res. Inst., Finnland). **Chemische Eigenschaften von modifizierter Cellulose.** (Makromol. Chem. **35**, 250–265, 1960.)

Es werden in der Arbeit die chemischen Eigenschaften einiger Cellulose-Modifikationen besprochen, die man aus Reaktionen von Cellulose mit Oxydations- bzw. Reduktionsmitteln erhielt. Nach einem Überblick über Veröffentlichungen, die sich mit einem ähnlichen Thema befassen, werden Arbeiten beschrieben, die im Finnischen Zellstoff- und Papierforschungsinstitut ausgeführt worden sind und wobei es sich besonders um noch nicht veröffentlichte Untersuchungen von *Virkola* handelt. Diese Arbeiten befassen sich vor allem mit „Dialkoholcellulose", die aus Dialdehydcellulose durch Reduktion mit Borhydrid hergestellt wurde. *Virkola* fand, daß Dialkoholcellulose im Gegensatz zu Dialdehydcellulose in alkalischer Lösung relativ stabil ist, durch Säuren aber schnell depolymerisiert wird. Weiter werden Vergleiche zwischen heterogenen Hydrolysen der verschiedenen Cellulosemodifikationen in alkalischem und saurem Medium angeführt. Durch Molekülfraktionierung wird gezeigt, daß die Reaktion zwischen Perjodat und Cellulose nicht in einheitlicher (in gleichen Abständen), sondern statistischer Weise in der Cellulosekette erfolgt. Bei folgender Oxydation tritt die Reaktion in unmittelbarer Nähe der bereits oxydierten Ketteneinheit ein.

H. Schmidkunz (Frankfurt a. M.)

Tissières, A. (Biol. Labs., Harvard Univ., Cambridge, Mass., USA). **Einige Eigenschaften löslicher Ribonucleinsäure aus Escherichia coli.** (J. Mol. Biol. **1**, 365–374, 1959.)

Einige charakteristische Eigenschaften der aus Escherichia coli durch die Phenolmethode gewonnenen löslichen Ribonucleinsäure wurden untersucht: ihr hypochromatisches Verhalten und das Reaktionsvermögen mit Formaldehyd lassen vermuten, daß das Molekül intramolekulare Wasserstoffbindungen besitzt. Ihr Sedimentationskoeffizient ist 4 s; dieser ist in Salzlösungen kaum konzentrationsabhängig. In Wasser streckt sich das Molekül und dort ist die Konzentrationsabhängigkeit des Sedimentationskoeffizienten größer. Das aus Sedimentation, Diffusion und Bestimmung des partiellen Mol-Volumens ermittelte Molekulargewicht beträgt 25500 ± 10%. Es ergaben sich einige Hinweise, daß die lösliche Ribonucleinsäure frei ist, d. h. nicht an irgendein großes Molekül in zellfreien Extrakten gebunden ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Vodrázka, Z. (Inst. f. Hämatol. u. Bluttransf., Praha, ČSR). **Über Interaktionen von Eiweißstoffen. 19. Mitt.: Interaktion von Serumalbumin mit Fluoresceinfarbstoffen.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **25**, 410–419, 1960.)

Zwischen dissoziierten chinoiden Formen der Fluoresceinfarbstoffe und Serumalbumin tritt Komplexbildung ein; die Stabilität der gebildeten Verbindungen steigt durch Halogensubstitution der Farbstoffe an. Die Werte der Bindungskonstanten sind den Proton-Dissoziationskonstanten der Farbstoffe nicht proportional, sie stehen jedoch in einfacher Beziehung zur Frequenz der Absorptionsmaxima im langwelligen Bereich, was auf einen großen Einfluß der *van der Waals*schen Kräfte auf die Komplexbildung hinweist. Unter den verfolgten Versuchsbedingungen kommen bei der Bindung die im alkalischen Bereich dissoziierenden Eiweißstoffzentren zur Geltung, wodurch die Abhängigkeit des Ausmaßes der Bindung vom p_H-Wert ein durch die Dissoziationskonstante des Farbstoffs und der Zentren des Proteins gegebenes Maximum durchläuft. Durch Versuche mit chemisch modifiziertem Serumalbumin ließ sich zeigen, daß besonders die Aminogruppen der Proteinmolekel für die Bindung von Wichtigkeit sind. Die Komplexe der Halogenderivate des Fluoresceins sind im Gegensatz zu den Komplexen des nichtsubstituierten Fluoresceins polarographisch inaktiv, jedoch erst im alkalischen Bereich entsprechen die Stufenhöhen exakt der Konzentration des Farbstoffes im freien Zustand. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Wunderly, C. (Univ.-Klinik Zürich/Schweiz). **Über die Diffusion von Serumprotein in Agar-Agar-Gel.** (Makromol. Chem. **36**, 190–199, 1960.)

Man setzte einem 0,666%igen Agar-Agar-Gel je 4% Saccharose, Harnstoff, Acetamid und Propionamid zu und erreichte damit, daß die kolloidchemischen Eigenschaften des Gels etwa gleich blieben, dagegen aber die Ausbreitung einer Serumprotein-Fraktion wesentlich modifiziert wurde. Die oben genannten polaren Substanzen sind angeführt im Sinne eines steigenden Verteilungskoeffizienten (Ölphase/wäßrige Phase). Serumalbumin, γ-Globulin, α_1-Lipoprotein und α_2-Makroglobulin wurden als Testsubstanzen verwendet. Diese Untersuchungen mit den Modellsubstanzen wurden schließlich verglichen mit Ergebnissen am biologischen Objekt.

H. Schmidkunz (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

Achhammer, B. G., M. Tyron u. *G. M. Kline* (Nat. Bur. of Standards, Washington, D. C., USA). **Beziehungen zwischen chemischer Struktur und Beständigkeit von Polymeren.** (Kunststoffe **49**, 600–608, 1959.)

In der allgemein gehaltenen Darstellung wird unter Auswertung der neueren Literatur die Beständigkeit der Polymeren im Zusammenhang mit den in ihnen vorhandenen chemischen Bindungen und deren Bindungsenergie betrachtet. Gesondert behandelt werden die Vorgänge beim pyrolytischen Abbau, für den ein Kettenmechanismus angenommen wird, die Wirkungen der ultravioletten Strahlungsenergie, der Kernstrahlungsenergie, des Sauerstoffs, des Wassers und der Bewitterung (109 Literaturzitate). *A. Giller* (Wiesbaden)

Ballard, D. G. H., C. H. Bamford u. *A. Elliott* (Maidenhead, Berks., Großbritannien). **Synthetische Polypeptide.** (Makromol. Chem. **35**, 222–238, 1960.)

Bei der Polymerisation von N-Carbonsäureanhydriden von α-Aminosäuren zu Polypeptiden werden bezüglich des Mechanismus zwei Gesichtspunkte in Betracht gezogen: 1. der „Ketteneffekt", gekennzeichnet durch eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit und eingeleitet durch bestimmte polymere Initiatoren. Die Kinetik ist ähnlich der einer einfachen Enzymreaktion. 2. Eine Polymerisation, die heterogen wird. Es fällt dabei der Beginn der Heterogenität mit einem Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit zusammen.

Die homogene Polymerisation von N-Carbonsäureanhydrid des γ-Benzyl-L-Glutamats in Dimethylformamid wird diskutiert. Diese Reaktion zeigt bei bestimmten Bedingungen die Charakteristika des Ketteneffekts, nämlich eine Abhängigkeit von der optischen Konfiguration des Initiators und des N-Carbonsäureanhydrids. Lithiumperchlorat eliminiert den Ketteneffekt und die damit verbundenen Spezifitäten. Weiter wird über die zur Zeit bestehenden Anschauungen der Konfiguration von synthetischen Polypeptiden berichtet. Neue Resultate der optischen Drehung von Poly-β-benzyl-L-asparaginat werden aufgezeigt, die z. B. die relative Instabilität der α-Helix-Form dieses Polymers in Lösung erkennen lassen. Versuche zur Geschwindigkeit der NH-ND-Reaktionen von Polypeptiden in Lösung lassen auf die gleiche Instabilität schließen.

H. Schmidkunz (Frankfurt a. M.)

Jordan, D. O. u. *T. Kurucsev* (Dept. of Physical and Inorganic Chemistry, The Johnson Labs., Univ., Adelaide, Australien). **Hydrodynamische Eigenschaften von Polyelektrolyten. 5. Mitt.: Viskositätsuntersuchungen an verdünnten Lösungen von 4-Vinylpyridin-Methacrylsäure-Copolymeren.** (Polymer **1**, 185–192, 1960.)

Die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität wäßriger Polyampholyt-Lösungen zeigt ein Maximum bei geringen Konzentrationen. Die früheren Erklärungen für dieses Verhalten werden diskutiert. Es wird gezeigt, daß die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität der untersuchten Lösungen diskontinuierlich ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Jordan, D. O. u. *T. Kurucsev* (Dept. of Physic. and Inorganic Chemistry, The Johnson Labs., Univ., Adelaide, Australien). **Hydrodynamische Eigenschaften von Polyelektrolyten. 6. Mitt.: Viskositätsuntersuchungen an verdünnten Lösungen von Poly-**

4-vinylpyridinium-chlorid. (Polymer **1**, 193–201, 1960.)

Die Konzentrationsabhängigkeit der relativen Viskosität von teilweise neutralisiertem Poly-4-vinylpyridin ist sowohl in rein wäßriger Lösung als auch in Gegenwart von Natriumchlorid diskontinuierlich. Es wird gezeigt, daß die Diskontinuität keine Folge der Meßmethode ist. Mögliche Erklärungen für die Erscheinung werden diskutiert. Eine vorläufige Hypothese wird vorgelegt, die die Aggregation der Polyionen in Lösung einschließt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Jordan, D. O. u. *T. Kurucsev* (Dept. of Physic. and Inorganic Chemistry, The Jonson Labs., Univ., Adelaide, Australien). **Hydrodynamische Eigenschaften von Polyelektrolyten. 7. Mitt.: Viskositäts- und Bestimmungen der Strömungsdoppelbrechung an verdünnten Lösungen von Poly-4-Vinylpyridinium-chlorid.** (Polymer **1**, 202–211, 1960.)

Strömungsdoppelbrechung und Orientierungswinkel wäßriger Lösungen von Poly-4-Vinylpyridiniumchlorid lassen sich durch die Bildung von Polyionen-Aggregaten in Lösung erklären. Verschiedene mögliche Mechanismen für die Aggregation der Polyionen werden diskutiert. Es wird gezeigt, daß am Mechanismus elektrostatische Anziehungskräfte beteiligt sein müssen, wenn die Aggregationshypothese korrekt ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Libby, D., M. G. Ormerod u. *A. Charlesby* (Physics Branch, Royal Military Coll. of Sci., Shrivenham, Swindon, Wilts, Großbritannien). **Elektronenspin-Resonanz-Spektren von bei 77° K bestrahlten Polymeren.** (Polymer **1**, 212–218, 1960.)

Eine Reihe von Polymeren wurde bei 77° K mit schnellen Elektronen aus einem 2 MeV-0,5-kW-*Van-de-Graaff*-Beschleuniger bestrahlt und ihre Elektronenspin-Resonanz-Spektren wurden bei dieser Temperatur aufgenommen. In einigen Fällen gelang die Identifizierung der Radikale durch Vergleich mit konstruierten theoretischen Kurven. Manchmal erhielt man komplizierte Spektren, wodurch die Existenz von mehr als einem Radikal angedeutet wurde. Durch Vergleich mit den Spektren, die man mit bestimmten Modellverbingungen unter identischen Bedingungen erhielt, wird geschlossen, daß im allgemeinen das Elektronenspin-Resonanz-Spektrum durch Kettenlänge oder ungesättigten Zustand wenig beeinflußt wird, jedoch durch die Gegenwart von Methyl-Seitengruppen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Miller, M. L., M. C. Botty u. *C. E. Rauhut* (American Cyanamid Co., Stamford, Conn., USA). **Kristalline Polyacrylsäure.** (J. Colloid Sci. **15**, 83 bis 85, 1960.)

Die kristallisierte Polyacrylsäure wurde durch die HCl-Hydrolyse des kristallisierten Poly-t-butylacrylats erhalten. Zwei elektronenmikroskopische Abbildungen der Kristalle, die durch die Verdampfung der verdünnten wässerigen Lösungen bei 7° erhalten wurden, zeigen, daß die Kristalle größer werden und in größerer Anzahl vorkommen, wenn die Filme mehrere Wochen (4–6) bei 7° aufbewahrt wurden.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Miller, R. L. (Res. Dept., Plastics Div., Monsanto Chemical Comp., Springfield, Mass., USA). **Über die Existenz von Nahordnung in isotaktischen Polypropylenen.** (Polymer **1**, 135–143, 1960.)

Eine besondere Form von Polypropylen, die eine Zwischenstellung zwischen dem amorphen und dem kristallinen Zustand einnimmt, wurde aufgefunden und mittels Streuung von Röntgenstrahlen, Infrarot-Absorption, magnetischer Kernspinresonanz sowie dynamisch-mechanischen und volumetrischen Messungen untersucht. Diese „nichtkristallin" genannte Form erwies sich als ein Aggregat von Molekeln (oder Segmenten von Molekeln), in denen Teile der individuellen Ketten die im Kristall aufgefundene Helix-Struktur aufrechterhalten, in dem jedoch wenige oder gar keine seitliche Ordnung vorliegt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Nakanishi, K. u. *M. Kurata* (Dept. of Industrial Chem., Fac. of Engng., Kyoto Univ., Sakyo-ku, Kyoto, Japan). **Dichtebestimmung bei verdünnten wäßrigen Lösungen von Polyvinylalkohol.** (Bull. Chem. Soc. Japan **33**, 152–157, 1960.)

Die Dichte verdünnter wäßriger Lösungen von Polyvinylalkohol wurde nach der Methode des Schwimmer-Gleichgewichtes bestimmt. Letztere Methode erwies sich als besonders geeignet für präzise Dichte- und Konzentrationsbestimmungen bei verdünnten Polyvinylalkohol-Lösungen. Eine empirische Formel zur Ermittlung der Dichte einer wäßrigen Polyvinylalkohol-Lösung als Funktion von Konzentration und Polymerisationsgrad des Polymers wird angegeben. Aus der Molekulargewichtsabhängigkeit der scheinbaren und partiellen spezifischen Volumen wurden die exkludierten Volumen zwischen dem Lösungsmittel und dem Polymer erhalten. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Ogata, N. (Res. Dept., Poyo Rayon Co., Ltd., Minato-ku, Nagoya, Japan). **Oberflächenspannung und Spinnfähigkeit von geschmolzenem Poly-ε-Capronamid.** (Bull. Chem. Soc. Japan **33**, 212–216, 1960.)

Die Oberflächenspannung von geschmolzenem ε-Caprolactam und Poly-ε-Capronamid wurden nach der Methode des maximalen Blasendrucks bestimmt. Dabei fand man, daß die Oberflächenspannung von ε-Caprolactam bei 252° 18 dyn/cm ist und damit 16 dyn/cm kleiner als die von ε-Aminocapronsäure (34 dyn/cm). Aus der Gleichung von *Ramsay-Shields* erhielt man die kritische Temperatur des ε-Caprolactams zu 463°. Die Oberflächenspannung von Poly-ε-Capronamid des Polymerisationsgrades $\bar{P}$ ist gegeben durch den folgenden Ausdruck: $\gamma = 10^{(0{,}0022\,P+1{,}53)} + 0{,}06\,(257 - t)$. Die Fadenlänge des geschmolzenen Poly-ε-Capronamids wurde durch Aufziehen mit einem Glasstab bestimmt und läßt sich durch die folgende Gleichung wiedergeben, in der L (cm) die Fadenlänge, R_0 (cm) den Radius des Glasstabes, μ (Poise) die Viskosität der Schmelze, γ (dyn/cm) die Oberflächenspannung und V (cm/sec) die Ziehgeschwindigkeit bedeuten:

$$L = 4{,}23\; R_0\; (\mu\, V/\gamma)^{1/2}\,.$$

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Powles, J. G. (Physics Dept., Queen Mary Coll., London, Großbritannien). **Untersuchung polymerer Substanzen mittels der magnetischen Kernresonanz.** (Polymer **1**, 219–265, 1960.)

Übersichtsarbeit über die Anwendung der Meßmethode für die magnetische Kernresonanz auf die Untersuchung von polymeren Substanzen. Dabei stehen Theorie und Experiment im Vordergrund.

Das reichhaltige Literaturverzeichnis ist eine Bibliographie der von 1948 bis 1960 erschienenen Publikationen über die magnetische Kernresonanz in Polymeren. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Sowinski, R., V. Freling u. *V. L. Koenig* (Northwestern Univ. Chicago, Ill., USA). **Sedimentations-, Viskositäts- und Lichtstreuungsuntersuchungen an menschlichem Fibrinogen bei verschiedener Ionenstärke.** (Makromol. Chem. **36**, 152–161, 1960.)

Untersuchungen an zwei Proben von menschlichem Fibrinogen, die auf verschiedene Weise dargestellt worden waren, zeigten, daß Sedimentation, Viskosität und Lichtstreuung durch die Ionenstärke beeinflußt werden. Veränderungen von Form, Volumen und Hydratation in Kochsalzlösungen von verschiedener Ionenstärke, und der Einfluß von Verunreinigungen werden kritisch diskutiert. Das aus Sedimentations-, Viskositäts- und Lichtstreuungsmessungen berechnete Molekulargewicht beträgt 269000 ± 19000.

H. Schmidkunz (Frankfurt a. M.)

Wisseroth, K. (Ammoniaklabor der BASF, Ludwigshafen/Rh.). **Zur viskosimetrischen Molekulargewichtsbestimmung von Polyäthylen.** (Kunststoffe **49**, 684–686, 1959.)

Es wird versucht, zwischen der Lösungsmittelviskosität linearer und verzweigter Polyäthylene und deren mittlerem Molekulargewicht einen Zusammenhang herzustellen. Zum Ermitteln der Grenzviskosität $[\eta]$ aus der gemessenen relativen Lösungsviskosität wird ein Nomogramm aufgestellt.

A. Giller (Wiesbaden)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Carrelli, A. u. *E. Ragozzino* (Ist. di Fis. Sperimentale, Univ., Napoli, Italien). **Dynamische Bestimmung der Viskosität.** (Nuovo cimento [10], **8**, 356–358, 1958.)

Bei Viskositätsbestimmungen an Flüssigkeiten nach der Torsionsmethode in der Weise, daß die Geschwindigkeit in den verschiedenen Schichten und deren Gefälle zeitlich nicht konstant waren, fand man, daß beim Auftragen von $A_{as}\sqrt{\varrho\eta}$ (A_{as} asymptotische Schwingungsamplitude, ϱ = Dichte, η = Viskosität) als Funktion von $\sqrt{\varrho\eta}$ die charakteristischen Unterschiede der einzelnen Flüssigkeiten meist deutlicher zu erkennen sind (nicht bei Vaseline in Benzol), wenn anstelle einer Stromfrequenz von 50 Hz eine solche von 150 Hz verwendet wird. Während für Glycerin, wäßrige Lösungen von Glycerin, einige Mineralöle, wie auch für manche verdünnten wäßrigen kolloiden Lösungen von Polyvinylalkohol das Produkt $A_{as}\sqrt{\varrho\eta}$ stets konstant war, erhielt man für kolloide Lösungen von Nylon in Ameisensäure, Para in Benzol und Tylose in Wasser eine deutliche Abhängigkeit von $\sqrt{\varrho\eta}$.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Dobry, R. u. *R. K. Finn* (School of Chem. and Metallurg. Engng., Cornell Univ., Ithaca, N. Y., USA). **Neue Annäherung an die kontinuierliche Elektrophorese.** (Science **127**, 697–698, 1958.)

Beschreibung einer durch die Trennung eines Gemisches der Farbstoffe bas. Fuchsin, Bromthymolblau und Bromphenolblau erfolgreich getesteten Apparatur zur Durchführung kontinuierlicher Elektrophoresen. Diese besteht aus einer vertikalen Kolonne von rechteckigem Querschnitt, durch die das Trägermedium (Methocel + Acetatpuffer) von unten nach oben laminar bewegt, das zu trennende Gemisch zentral am Fuße eingeführt wird. Das elektrische Feld ist senkrecht zur Fließrichtung gerichtet (Elektrodenkammern sind von der Kolonne durch poröse Wände aus einem Thermoplast abgetrennt), wodurch die zentral fließende Bande entsprechend der Anzahl der darin enthaltenen Komponenten in mehrere Einzelbanden aufgespalten wird, die durch verschiedene, am Kolonnenende eingebauten Führungen getrennt entnommen werden können.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Grubner, O. (Inst. f. physik. Chem., Tschechoslow. Akad. d. Wiss., Praha, ČSR). **Beitrag zur Analyse der Struktur pulverförmiger Stoffe mittels Durchströmung von Gasen.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **25**, 180–193, 1960.)

Die nach der Methode der stationären Gasströmung gewonnenen Aussagen über die Struktur pulverförmiger Stoffe werden mit anderen nach unabhängigen Meßmethoden ermittelten verglichen. Für standardmäßig tablettierte pulverförmige Proben lassen sich nach der Methode der stationären Gasströmung Informationen über den inneren Aufbau der untersuchten Stoffe gewinnen, die weitgehend denjenigen auf andere Weise bestimmten entsprechen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hegemann, F. u. *H. Thomann* (Forschungsst. für Geochemie im Mineralog. Inst. der T. H. München u. Staatl. Forschungsinst. für angew. Mineralogie, Regensburg, bei der T. H. München). **Spektralphotometrisches Verfahren bei der Tonanalyse.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **37**, 127–135, 1960.)

Es werden die spektralphotometrischen Verfahren zur Untersuchung von Silikatgesteinen von *L. Shapiro* und *W. W. Brannock* (Geol. Surv. Bull. 1036-C, United States Government Printing Office, Washington 1956) hinsichtlich Fehlergrenzen, Empfindlichkeiten und Störeinflüsse bei der Bestimmung von Si, Al, Ti, Fe, Mn, Cr und P in Tonen untersucht. Im einzelnen liegen den Bestimmungen zugrunde: Si-Molybdänblau-Reaktion; Al-Alizarin S; Ti-Tiron; Fe-o-Phenanthrolin; Mn-Oxydation mit KJO_4; zu $KMnO_4$ Cr-Diphenylcarbacid; P-Molybdän-divanadat. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

Hills, J. F. (*Shell* Refining Co., Ltd., Ellesmere Port, Chesshire, Großbritannien). **Rotationsviskosimeter mit Verwendung einer Bezugsflüssigkeit.** (J. Sci. Instr. **35**, 415–418, 1958.)

Beschreibung eines Rotationsviskosimeters, bei dem ein freier Rotor einerseits durch das durch einen Antriebsmotor über eine in ihn eingefüllte Bezugsflüssigkeit übertragene Drehmoment beschleunigt und seinerseits wieder durch die ihn umgebende Meßflüssigkeit abgebremst wird, wodurch sich eine Gleichgewichtsgeschwindigkeit der Rotation einstellt. Das Verhältnis der Drehgeschwindigkeiten zwischen dem angetriebenen und dem freien Rotor ist eine lineare Funktion der Viskosität der Meßflüssigkeit und im Falle *Newton*scher Flüssigkeiten nahezu unabhängig von der absoluten Umdrehungszahl des Antriebsmotors. Man fand, daß bei einem Viskositätsintervall von 1000:1 der maximale Meßfehler ca. ± 0,5% nicht überschreitet, bei 30:1 liegt er unterhalb ± 0,2%.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Mészáros, L. (Inst. of Organ. Chem., Univ., Szeged, Ungarn). **Untersuchung der Dämpfung von Kapillarwellen in Flüssigkeiten verschiedener chemischer Zusammensetzung.** (Acta Univ. Szegediensis, Acta physica chem. [N. S.] **4**, 165–168, 1958.)

Beschreibung einer neuen Methode zur photographischen Aufnahme von Zeit/Amplituden-Diagrammen von Kapillarwellen, die entstehen, wenn eine Nadel mit einer Flüssigkeitsoberfläche in Kontakt kommt. Diese liefert unter identischen physikalischen und chemischen Bedingungen reproduzierbare charakteristische Kurven, wobei für Zeitsignale von 0,01 Sekunden im allgemeinen innerhalb von 0,2 Sekunden Dämpfung erreicht wird. Getestet wurde die Methode an folgenden Gemischen: Wasser-Aceton, Wasser-Äthanol, Wasser-Schwefelsäure, Wasser-Glycerin, Aceton-Äthanol, Aceton-Glycerin, Wasser-Sucrose und Wasser-Seife, wobei jeweils die Zusammensetzung der Gemische in 10%-Stufen variiert wurde.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Mýl, J. u. *J. Kvapil* (Inst. f. physik. Chem., T. H. f. Chemie, Praha, ČSR). **Anwendung der Methode nach Toepler zur Bestimmung der Löslichkeit fester Stoffe in Flüssigkeiten.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **25**, 194–198, 1960.)

Beschreibung einer neuen Methode zur Bestimmung der Löslichkeit fester Stoffe in Flüssigkeiten, die auf dem polythermen Prinzip beruht. Dabei wird die Temperatur bestimmt, bei der sich eine Lösung bekannter Zusammensetzung mit dem festen Stoff im Gleichgewicht befindet. Kriterium des Gleichgewichts ist die optische Homogenität der Lösung, die nach der *Toepler*schen Schlierenmethode bestimmt wird. Die ausgearbeitete Methode ist durch ihre Schnelligkeit und Genauigkeit vorteilhaft und für alle Stoffe geeignet, die kompakte Stücke bilden, sei es makro- oder mikrokristallinisch bzw. amorph.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ovenall, D. W. u. *F. W. Peaker* (Univ. Birmingham, Großbritannien). **Ein Differential-Refraktometer zum Gebrauch bei Lichtstreuungsmessungen an Lösungen polymerer Stoffe.** (Makromol. Chem. **33**, 237–243, 1959.)

Eine Änderung am Rayleigh-Interferometer ermöglicht es, das Gerät auch für Messungen größerer Brechungsindex-Unterschiede zu verwenden. Man brachte einen besonderen Satz von stationär geneigten Platten in den Strahlengang und konnte somit die Wirkungsweise des Gerätes in der gewünschten Form abändern. In der Verwendung bei Lichtstreuungs-Untersuchungen liegt eine Anwendungsmöglichkeit des Gerätes.

H. Schmidkunz (Frankfurt a. M.)

Ressler, N. (Dept. of Med., Wayne County General Hosp., Eloise, Mich., USA). **Elektrophorese von Serumprotein-Antigenen in einem Antikörper enthaltenden Puffer.** (Clin. chim. acta **5**, 359–365, 1960.)

Eine Methode für die Elektrophorese von Protein-Antigenen in einem gelöste Antikörper enthaltenden Puffer wird beschrieben, ebenso ihre Anwendung auf Serumproteinfraktionen. Die Gegenwart des Antikörpers im Puffer bewirkte die Ausbildung von Fällungslinien oder -banden während der Wanderung im elektrischen Feld. Durch Absorptionsuntersuchungen wurde festgestellt, daß die Methode die Auflösung von immunologisch unterschiedlichen Proteinkomponenten ermöglicht, die sich sonst bei der Elektrophorese nicht nachweisen ließen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sreekantath, G. M. u. *C. A. Verghese* (Univ. Coll., Trivandrum, Indien). **Kompensationsviskosimeter mit beweglichen Zylindern.** (Current Sci. **27**, 19–20, 1958.)

Als Variante der bekannten Viskosimeteranordnung mit fallenden Zylindern nach *Lawaczec* (Z. VDI **63**, 677, 1919) wurde ein Kompensationsinstrument für Relativmessungen entwickelt, bei dem lediglich die zum Durchlaufen einer bestimmten Höhe in der Meßflüssigkeit benötigte Zeit zu messen ist. Dieses besteht aus zwei Metallzylindern, die über eine Rolle durch einen Nylonfaden verbunden in zwei die Meßflüssigkeit von gleicher Temperatur enthaltende zylindrische Gefäße von nur wenig größerem Durchmesser eintauchen und infolge ungleichmäßiger Belastung mittels Reitern auf der einen Seite der Rolle sich mit gleichförmiger Geschwindigkeit in entgegengesetzten Richtungen bewegen. Testmessungen wurden mit Glycerin-Wasser-Gemischen verschiedenen Konzentrations-Verhältnisses gegenüber Wasser als Vergleichssubstanz durchgeführt, wobei die Meßwerte mit denen mit Hilfe eines *Ostwald*-Viskosimeters gewonnenen gut übereinstimmten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tata, J. R. u. *A. W. Hemmings* (Natl. Inst. for Med. Res., Mill Hill, London, Großbritannien). **Apparatur für Zentrifugalbeschleunigung der Papierchromatographie.** (J. Chromatogr. **3**, 225–229, 1960.)

Beschreibung von Aufbau und Bedienung einer Apparatur zur Zentrifugalbeschleunigung der Papierchromatographie. Neu ist hier die Verwendung von Filtrierpapierstreifen anstelle von kreisförmigen Blättern, ferner enthält der Tank ein Lösungsmittelreservoir für konstanten Ausfluß. Die Anordnung eignet sich besonders für die quantitative Analyse von mit radioaktiven Isotopen markierten Präparaten (Isotopen mit kurzer Halbwertszeit). Beispiele werden angegeben für die Trennung von mit ^{82}Br- und ^{131}J-markierten Substanzen. Die Vorteile dieser Methode gegenüber der Zirkular-Papierchromatographie werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wehrli, A. u. *E. Kovats* (Organ.-chem. Lab. der Eidgen. Techn. Hochsch., Zürich, Schweiz). **Zur präparativen Gas-Chromatographie. Zentrifugalkühler zur Ausscheidung schnee- oder nebelförmiger Substanzen aus langsamströmenden Gasen.** (J. Chromatogr. **3**, 313–316, 1960.)

Beschreibung eines Zentrifugalkühlers für präparative gaschromatographische Arbeiten, der die Rückgewinnung organischer Substanzen aus dem Eluenten mit Hilfe einer kleinen rotierenden Kühltasche in relativ hoher Ausbeute gestattet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Analyse

Geller, J. H., J. H. Custer u. *C. A. Zittle* (Eastern Regional Res. Lab., Philadelphia, Pa., USA). **Papierelektrophorese von Proteinen in saurem Puffer.** (J. Chromatogr. **3**, 369–371, 1960.)

Ein saurer Puffer (p_H = 2,3 bis 2,6) wurde aufgefunden, der die Papierelektrophorese von α-

Casein-Komplex und dessen Komponenten ermöglicht. Dieser Puffer besteht aus Milchsäure und Propionsäure; er verringert die Adsorption des Proteins am Filtrierpapier und ermöglicht scharfe Banden. die für Calcium-empfindliche und Calcium-unempfindliche α-Caseine charakteristisch sind. Die Elektrophorese wird bei 25° und 250 V während 5 Std. durchgeführt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Mandeles, S, (Western Regional Res. Lab., Albany, Cal., USA). **Verwendung von DEAE-Cellulose für die Abtrennung von Proteinen aus Eiklar und anderen biologischen Materialien.** (J. Chromatogr. **3**, 256–264, 1960.)

Beschreibung einer Methode zur Anwendung der DEAE-Cellulose-Chromatographie zur Trennung und Analyse von Proteinen in komplexen biologischen Gemischen. Als Beispiele werden die chromatographische Analyse von Eiklar, der Livetin-Fraktion des Eidotters, Extrakt aus Hühnerbrustmuskel, Krautextrakt und Extrakten von zwei verschiedenen Stämmen von E. coli angegeben. Dabei fand man, daß im Falle von Eiklar und der Livetinfraktion die durch DEAE-Cellulose-Chromatographie erhaltenen Diagramme mehr Einzelheitcn zeigen als die elektrophoretisch gewonnenen. Grenzen des Verfahrens werden diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Gilch, H., W. Funke u. *K. Hamann* (Forschungsinst. für Pigmente und Lacke, Stuttgart). **Untersuchungen über gehärtete Polyesterharze. 2. Mitt.: UR-spektroskopische Untersuchungen an Abbauprodukten gehärteter Polyesterharze.** (Makromol. Chem. **31**, 93–111, 1959.)

Gehärtete Polyesterharze aus ungesättigten Polyestern und Styrol wurden nach chemischen Methoden abgebaut und die polymeren Abbauprodukte mit Hilfe der UR-Spektroskopie untersucht. Es wurden zwei Methoden angewandt: (1) Abbau mit Benzylamin und (2) Abbau mit KOH in Benzylalkohol. Der Abbau der Harze ergibt zwei Produkte: Fumarsäure- und Styroleinheiten. Die Spektren dieser Abbauprodukte wurden mit den Spektren von Modellsubstanzen verglichen. In Abbauprodukten, die durch Hydrolyse dargestellt wurden, ist durch quantitative UR-Untersuchungen das Verhältnis von Styrol zu einpolymerisierter Fumarsäure bestimmt worden (Styrolwerte). Für die Bestimmung des Fumarsäureesters wurde die Carbonylbande des Esters benutzt und hieraus der Styrolanteil und das Molverhältnis von Styrol zu Fumarsäure bestimmt (Esterwerte).

H. Wolf (Frankfurt a. M.)

Hellwege, K. H. (Darmstadt). **Struktur und Werkstoffcharakter bei Metallen, Gläsern und Kunststoffen.** (Kunststoffe **50**, 3–10, 1960.)

Die Werkstoffklassen Metall und Kunststoff werden an Hand ihrer Struktur untereinander und mit Glas verglichen und die entdeckten Ähnlichkeiten herausgestellt. Die Metalle zeichnen sich allgemein durch einen hohen Ordnungsgrad aus, aber Linear- und Schraubenversetzungen, deren Entstehung anschaulich dargestellt wird, oder andere Gitterstörungen beeinflussen in entscheidendemMaße die technischen und physikalischen Eigenschaften. Die Kunststoffe werden dagegen als Flüssigkeiten mit dem höchsten Ordnungsgrad oder als Kristalle mit dem höchsten Fehlordnungsgrad angesehen. *A. Giller* (Wiesbaden)

Hopkins, I. L. u. *W. O. Baker* (Murray Hill., N. J., USA). **Spannungsrißbildung bei Polyäthylen.** (Kunststoffe **49**, 621–625, 1959.)

Die von zahlreichen Autoren durchgeführten Untersuchungen über Spannungsrißbildung bei Polyäthylen unter dem Einfluß umgebender Medien werden zusammengestellt und ausgewertet.

A. Giller (Wiesbaden)

Kreiss, H. (Hannover). **Zum Einfluß von Füllstoffen auf die Struktur und die elektrischen Eigenschaften von Weich-PVC-Mischungen.** (Kunststoffe **49**, 679–683, 1959.)

Auf Grund elektrischer Messungen wird angenommen, daß Füllstoffe in Weich-PVC-Mischungen vornehmlich Weichmacher, deren Verseifungsprodukte und andere Ionen adsorbieren. Sie bewirken dadurch eine Verbesserung der elektrischen Werte. Aus den Ergebnissen frequenzabhängiger Messungen des Verlustwinkels tg δ und von Stabilitäts-, Durchschlags- und Wasserlagerungsversuchen wird gefolgert, daß die Füllstoffteilchen höchstens schwache Bindungen mit ihrer Umgebung eingehen. Bei geringem Füllstoffgehalt und guter Verteilung besitzen die verbleibenden Zwischenräume untereinander kaum eine Verbindung. *A. Giller* (Wiesbaden)

Leuchs, O. (Hannover). **Der Begriff „Kunststoff" und eine künftige Begriffssystematik. Vorschlag für eine neue Einteilung der hochpolymeren Werkstoffe.** (Kunststoffe **50**, 10–13, 1960.)

An dem Gebrauch der Begriffe „Kunststoff" bzw. „Plast" oder „Polyplast" wird Kritik geübt, da sie nur unzureichend definiert sind. Es wird ein Einteilungsschema vorgeschlagen, nach dem die hochpolymeren Natur- und Kunststoffe zusammengefaßt und in 6 Werkstoffgruppen unterteilt werden: Weiche Stoffe, harte Stoffe sowie unvernetzte (unvernetzbare und vernetzbare) Stoffe und vernetzte Stoffe. Nach der vorgeschlagenen Bezeichnungsweise würde die Weichgummigruppe „Mollielast", Rohkautschuk „Vernetzmolliplast", Hart-PVC „Dauerduroplast" benannt. Makromolekulare Werkstoffe werden allgemein „Makrolar" genannt.

A. Giller (Wiesbaden)

Magat, M. (Chem. Physik. Lab. d. Naturwiss. Fak. der Univ. Paris, Frankreich). **Darstellung und Eigenschaften von Pfropfpolymerisaten.** (Kunststoffe **50**, 57–59, 1960.)

Zur Herstellung von Pfropfpolymerisaten kommen wahrscheinlich die folgenden Methoden für eine technische Anwendung in Frage: Pfropfen auf mechanischem Wege, Pfropfpolymerisation mit Hilfe von Di-Peroxyden, durch Ozonisierung, durch vorhergehendes oder durch gleichzeitiges Bestrahlen. Die Eigenschaften der durch Pfropfung entstehenden Polymerisate hängen von vielen Umständen ab und lassen sich z. Zt. noch nicht voraus-bestimmen.

Die Pfropfreaktion kann so durchgeführt werden, daß entweder das gesamte Produkt ein Pfropfpolymerisat darstellt oder nur eine Pfropfpolymerisatoberfläche auf einem Homopolymerisat gebildet wird. Die besonderen Eigenschaften solcher Polymerisate werden kurz erörtert.

A. Giller (Wiesbaden)

Meyerhans, K. (Basel, Schweiz). **Epoxydharze – Rückblick, gegenwärtiger Stand und Ausblick.** (Kunststoffe **50**, 38–46, 1960.)

Es wird eine zusammenfassende Darstellung der Eigenschaften der Basisharze, deren Modifikationsfähigkeit durch Zusatz der verschiedenartigsten Stoffe und der sehr vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten der Epoxydharze gegeben. Auf noch ungelöste Probleme und auf in Gang befindliche Entwicklungen wird hingewiesen.

A. Giller (Wiesbaden)

Teyssie, P. u. *H. P. Gregor* (Lovanium Univ. Leopoldville, Belg. Kongo u. Polytech. Inst. Brooklyn, USA). **Polymere Ionen-Austausch-Membranen. 5. Mitt.: Membranen aus Polyvinylimidazolen und vernetztem Polyvinylimidazolium-Dynel.** (Makromol. Chem. **31**, 192–196, 1959.)

Es wird eine Methode beschrieben, mittels der man Anionen-Austausch-Membranen aus Polyvinylimidazol mit Überschuß an Säure herstellt. Diese hochselektiven Membranen können in bezug auf höheres Konzentrationspotential und niedrigeren Widerstand durch gleichzeitige Quaternierung und Vernetzung der freien Base mit dihalogenierten Kohlenwasserstoffen (wie z. B., 1,5-Dibrompentan) verbessert werden. Bei dieser Methode kann z. B. das Konzentrationspotential des PVI-Dynels auf fast theoretische Werte gesteigert werden.

H. Wolf (Frankfurt a. M.)

9. Pharmazie

Bogner, R. L. u. *T. C. Grubb* (Dept. of Biol. and Med., Nuclear Sci. and Engng. Corp., Pittsburgh, Pa.; Vic. Div. Res., Vick Chemical Co., Bloomfield, N. J., USA). **Untersuchungen über das Inhalieren von Dämpfen aus radioaktivem Menthol und Kampfer.** (J. Amer. Pharmac. Ass. **48**, 60–61, 1959.)

Die aus Vaselinpasten, in die mit Tritium markierte Proben von Kampfer und l′-Menthol zusammen mit anderen ätherischen Ölen (Muskatnuß-, Zedernblatt- und Eukalyptusöl, Thymol) eingearbeitet waren, nach Erwärmen auf 35° C von Hunden inhalierten Dämpfe bewirkten Radioaktivität der Ausatemluft bereits nach dem zweiten Atemzug. Weiter ließ sich zeigen, daß die Wirkung einer Einreibung dieses Präparates auf der Brust etwa 12 Stunden vorhält.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Aslanowa, M. S. (Forschungsinst. der UdSSR für Glasfasern, Moskau, UdSSR). **Einfluß der chemischen Zusammensetzung des Glases auf die Adhäsion von Polymeren.** (Glastechn. Ber. **32**, 45 bis 463, 1959.)

Mittels der von *B. W. Derjagin* und Mitarb. (*A. D. Malkina, B. W. Derjagin*, Kolloidnyj Ž. **12**, 431, 1950; *B. W. Derjagin*, Ž. fiz. Chim. **6**, 1306, 1935) entwickelten Punktkontaktmethode, deren Versuchsanordnung beschrieben ist, wird die Adhäsion (Anklebekraft) von Filmhäutchen aus Glyptal-, Phenol-Formaldehyd-, Polyesterharz und Si-organischen Lacken an Glasfasern verschiedener Zusammensetzung untersucht. Fasern aus Quarzglas und alkalifreien Al-B-Si-Gläsern zeigen die größte Adhäsion im Kontakt mit polaren Polymeren, Fasern aus Phosphat-, Borat- und Bleisilicatglas haben schwachen Kontakt infolge schwacher *van der Waals*scher Kräfte. Ein Alkaligehalt im Glas vermindert die Adhäsion. Die Behandlung der Fasern mit Hydrophobisierungsmitteln erhöht die Anklebeenergie polarer Polymere um 30–50%. Außer den Molekularkräften sind auch elektrostatische Anziehungskräfte am Mechanismus des Klebens beteiligt.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Banerjee, B. K. (Indian Assoc. for the Cultivation of Sci., Jadavpur, Indien). **Untersuchungen an Metaphosphat-Glasfasern.** (Glastechn. Ber. **33**, 8–9, 1960.)

Na-Metaphosphatglas ist diamagnetisch mit Massensuszeptibilität von $-0{,}390 \cdot 10^{-6}$. Während kompaktes Metaphosphatglas magnetisch isotrop ist, zeigen daraus hergestellte Fasern eine, wenn auch geringe, magnetische Anisotropie, wenn sie mit ihrer Längsachse parallel zur Horizontalen in einem magnetischen Feld von 2450 Gauß aufgehängt werden. Das anisotrope Verhalten des Metaphosphatglases wird auf gerichtete Bauelemente mit Kettenstruktur zurückgeführt, während im kompakten Glas die Bauelemente willkürlich verteilt sind. Nach längerem Erhitzen auf 375° verschwindet die Anisotropie. Strukturelle Beziehungen zu B_2O_3-, SiO_2- und Phosphatgläsern werden besprochen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Brüche, E. u. *K. Peter* (Physikal. Lab. Mosbach). **Das Polieren von Glas. 6. Mitt.: Oberflächenfehler bei technischem Glas.** (Glastechn. Ber. **33**, 37–45, 1960.)

Einleitend wird eine Terminologie der Oberflächenfehler von Spiegelglas gegeben, eingeteilt in „strichförmige" (Ferrassenkratzer, Polierkette, Filasse, Wischer), „fleckenförmige" (Grau, Piqüre) und „flächenhafte" (Froschhaut). Die Untersuchung dieser Fehler geschah mit dem Licht-, Interferenz- und Elektronenmikroskop, nach dem Schlieren- und dem *Tolansky*-Interferenzverfahren. Die Entstehung der Fehler wird beschrieben. Insbesondere ergab die Untersuchung der Piqüre, daß es sich um tiefe Aussprünge aus der sonst gut polierten Oberfläche handelt, die mit Polierrot und glasigen Polierprodukten ausgefüllt sind, wobei dieser verklebte Brei mit einer die ganze Fläche überdeckenden Verschmierungshaut überzogen ist, die ein flaches Schleifgrübchen vortäuscht. Bestätigt werden die von den Autoren gegebenen früheren Ergebnisse, wonach eine einwandfreie Politur in Abtragung des Oberflächengebirges und der von Sprüngen zerrissenen Schicht darunter besteht, worauf eine glättende Polierhaut von Bruchteilen eines μ Dicke über die Fläche gelegt wird.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Haase, Th. (Inst. für Silikathüttenkunde der Bergakad. Freiberg, Sachsen). **Vorgänge beim Trockenpressen.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **37**, 6–11, 1960.)

Trockengepreßte keramische Körper weisen zweierlei Arten von Texturen auf, bedingt durch die Orientierung plättchenförmiger Teilchen und durch ungleichmäßige Druckverteilung in der Form. Verf. beschreibt eine Apparatur, mit der die Druckverteilung bei einem zylindrischen Körper gemessen werden kann. Der Druckdurchgang (D) ist das Verhältnis von Unter- und Oberstempeldruck in Prozenten. D ist bei gleichem Gehalt an Anmachwasser bei Talk und Speckstein (I) wesentlich größer als bei kaolinitischen Rohstoffen (II). Infolge

der größeren Gleitfähigkeit von I entweichen diese bereits bei 6% H_2O durch den Spalt zwischen Oberstempel und Preßform, bei II erst bei 10% H_2O. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

Jagdt, R. (Mainz). **Untersuchungen von Relaxationserscheinungen an Alkalisilicatgläsern.** (Glastechn. Ber. **33**, 10–19, 1960.)

Durch Stabbiegeschwingungen bei einer Testfrequenz von 1000 Hz wird die Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung und des Elastizitätsmoduls von definiert gekühlten Alkalisilicatgläsern zwischen —180° und dem Transformationspunkt gemessen. Einfache Alkalisilicate (Na, K verschiedener Zusammensetzung) zeigen 2 ausgeprägte Dämpfungsmaxima; Mischalkalisilicate (Na/K, Li/Na, K/Li) geben nur ein stark erhöhtes Maximum. Die Maxima sind bezüglich Höhe und Temperaturlage vom Alkaligehalt abhängig, ebenso die Elastizitätsmoduln. Aus der Verschiebung der Maxima mit der Meßfrequenz ergeben sich die den Maxima zugrunde liegenden Prozesse, die als Platzwechselvorgänge angesehen werden.
E. Gruner (Mettlach/Saar)

Konopicky, K. (Forschungsinst. der Feuerfest-Ind., Bonn). **Statistische Zusammenhänge zwischen den Werten für Kaltdruckfestigkeit – Porosität – Gasdurchlässigkeit bei feuerfesten Erzeugnissen.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **37**, 6–11, 1960.)

Obgleich gesetzmäßige Zusammenhänge zwischen Kaltdruckfestigkeit, Porosität und Gasdurchlässigkeit von feuerfesten Steinen (Silica, Chamotte, tonerdereiche Steine) nicht bestehen, ergibt sich aus einer statistischen Zusammenstellung sehr zahlreicher eigener und fremder Werte, daß bei gegebener Porosität Werte für Kaltdruckfestigkeit und Gasdurchlässigkeit nur innerhalb gewisser Grenzen zu erwarten sind und daß sich die Angaben der Eigenschaftsmerkblätter der genannten feuerfesten Steine diesen Zusammenhängen einfügen. (*E. Gruner* (Mettlach/Saar)

Porai-Koshits, E. A. (Institut für Silikatforschung der UdSSR, Leningrad, UdSSR). **Submikroskopische Struktur einiger komplexer Gläser.** (Glastechn. Ber. **32**, 450–459, 1959.)

Auf Grund eigener und fremder Arbeiten setzt sich Verf. mit dem Problem der „Netzwerk-" und der „Kristallit-"Theorie von Einkomponentgläsern auseinander und ist der Meinung, daß diese Meinungsverschiedenheiten im Jahre 1953 auf der Konferenz über die Glasstruktur in Leningrad beseitigt worden seien, und daß sich die Theorie der „Polymer-Kristallit-Struktur" durchgesetzt habe. Danach besitzt ein Einkomponentglas einen polymeren Aufbau, gekennzeichnet durch ein kontinuierliches Netzwerk mit verschiedenen Abständen in der Anordnung der Atome, wobei die Gebilde mit größter Ordnung als „Kristallit" bezeichnet werden mögen. Zur direkten Bestimmung der Inhomogenitätsbereiche untersucht Verf. auslaugbare und opalisierend werdende Na-Bor-Silicatgläser vom Vicor- und Pyrextyp mittels der Röntgenkleinwinkelstreuung, wobei zwischen 500° und 700° anomale Änderungen gewisser Eigenschaften der Gläser beobachtet werden. Die bei verschiedenen Temperaturen behandelten Gläser werden zunächst mit 3n HCl ausgelaugt, wobei sich, der Temperatur entsprechend, die Poren mit hochdisperser Kieselsäure füllen, und dann mit n/2 NaOH behandelt, um die Kieselsäure zu lösen. Die Kleinwinkelröntgenbestrahlung zeigte, daß die Intensitätskurven durch Verbreiterung der Kanäle in Richtung kleinerer Werte verschoben werden, wodurch ein Ansteigen der Größe der Poren angezeigt wird. Gleichzeitig finden Änderungen der Elektronendichte der hochdispersen Kieselsäure statt. Es werden also temperaturabhängige enge Beziehungen zwischen der Struktur der porösen und der ursprünglichen Gläser festgestellt, und die Änderung der Homogenitätsbereiche ist die Ursache des Opalisierens. Damit verschiebt sich die rein physikalische Ordnung in diesen Gläsern in Richtung einer chemischen: Sie werden aus einem SiO_2-Skelett aufgebaut, deren Kanäle mit der (zweiten) Glaskomponente gefüllt sind, die aus B_2O_3, Na_2O und SiO_2 besteht und von Temperatur und quantitativer Zusammensetzung abhängige auslaugbare Verbindungen bildet. Verf. glaubt, daß die untersuchten Gläser keine Ausnahme darstellen, sondern daß auch komplexere Silicatgläser dieser chemischen Ordnung unterworfen sind.
E. Gruner (Mettlach/Saar)

Reich, H. F. (Keram. Zentrallab der Fa. Dr. C. Otto und Co., Bochum-Dahlhausen). **Über einige Ergebnisse von Wärmedehnungs- und Schwindungsmessungen an feuerfesten Tonen und Massen.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **37**, 103–115, 1960.)

Die Dehnungs-Schwindungs(DS)-Kurve gewisser feuerfester Tone erleidet nach der Hauptschwindung eine Umkehrung, deren Temperatur für einen bestimmten Ton charakteristisch ist und auf die Bildung einer Glasphase zurückgeführt wird. Die Höhe der Dehnung nach der Umkehrung ist abhängig vom H_2O-Gehalt bei der Verformung. Die Temperatur des Umkehrpunktes wird als Dichtbrandtemperatur des Tones bezeichnet. Auch Mischungen aus α-Al_2O_3 und Ton und solche aus α-Al_2O_3 und Quarzmehl bzw. Cristobalit, bzw. amorphem SiO_2 haben einen Umkehrpunkt in der DS-Kurve. Röntgenuntersuchungen besagen, daß die Dehnung nach dem Umkehrpunkt als Reaktionsauswirkung bei der Bildung von Mullit anzusehen ist. Dagegen besitzt die DS-Kurve von Mischungen aus β- bzw. γ-Al_2O_3 und SiO_2 keinen Umkehrpunkt. Es ergibt sich aus diesen Versuchen, daß zwei Bildungsmöglichkeiten von Mullit vorhanden sind: Eine, die von starker Ausdehnung begleitet ist, und eine andere mit stetiger Schwindung. Die Gründe für dieses unterschiedliche Verhalten sind noch ungeklärt.
E. Gruner (Mettlach/Saar)

17. Anstriche, Lacke, Harze, Wachse

Ghosh, A. G. (Natl. Chem. Lab., Poona, Indien). **Zeit der Gelbildung bei einigen Klebstoffen auf Resorcinbasis.** (J. Sci. Ind. Res. [New Delhi], Sect. A **18**, 58–60, 1959.)

Der Einfluß von p_H-Wert, Temperatur und Mengenverhältnis der Ausgangskomponenten auf die Dauer der durch Paraformaldehydzusätze bewirkten Gelbildung wurde für 60 gewichtsprozentige Lösungen von Klebstoffsystemen aus Resorcin und Furfural sowie Resorcin, Furfural und Phenol, die durch Reaktion bei 60° bzw. 90° mit NaOH als Katalysator gewonnen waren, durch Viskositätsmessungen untersucht. Das Molekularverhältnis von Resorcin/Furfural bzw. Resorcin + Phenol/Furfural war in jedem Falle > 1. Man fand, daß die Gelbildung bei demjenigen System schneller verlief, bei dem Resorcin teilweise durch Phenol ersetzt worden war. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Berichtigung

zur Arbeit

Röntgenkleinwinkeluntersuchungen an Naturkautschuklösungen

Von O. Kratky und H. Sand (Graz)

Kolloid-Z. **172**, 18ff. (1960)

Infolge eines technischen Versehens wurden nicht sämtliche Korrekturen des Autors vor Ausdruck des Heftes berücksichtigt. Die dadurch entstandenen Fehler sind wie folgt zu berichtigen:

Seite 18, rechte Spalte, Zeile 20 von unten soll *nicht* heißen:
68 sind im Mittel etwa $1{,}4 \cdot 10^6 \cdot 68 = 2 \cdot 10^4$
sondern 68 sind im Mittel etwa $1{,}4 \cdot 10^6/68 \approx 2 \cdot 10^4$.

Seite 20, linke Spalte, Zeile 9 von oben soll *nicht* heißen:
„2. Die Beziehung [2] setzt die einem un-"
sondern „2. Die Beziehung *[3]* setzt die einem un-"

Seite 21, linke Spalte, Zeile 3 von oben soll *nicht* heißen:
„von Beziehung [4] um einen Faktor",
sondern „von Beziehung *[5]* um einen Faktor".

Seite 21, linke Spalte, Zeile 8 von oben soll *nicht* heißen:
„ganzen Streubereich von 0 bis 180° C.",
sondern „ganzen Streubereich von *0°* bis 180°".

Seite 23, linke Spalte, Zeile 6 von unten soll *nicht* heißen:
„der Kette zu denken, für die im Falle des Cellulose-",
sondern „der *Ketten* zu denken, für die im Falle des Cellulose-".

Seite 24, linke Spalte, Zeile 14 von unten soll *nicht* heißen:
„transparenten Platte eingeritzt sind, wird jeder heraus-",
sondern „transparenten Platte eingeritzt sind, wird *jener* heraus-".

Seite 24, rechte Spalte, Zeile 22 von unten soll *nicht* heißen:
„mittel. Es ist auch die optimale Dicke $d_4 = 1/\mu$ an-",
sondern „mittel. Es ist auch die optimale Dicke $d = 1/\mu$ an-".

Seite 26, linke Spalte, Zeile 3 von unten soll *nicht* heißen:
„können und ganz offenkundig den Ausdruck",
sondern „können und ganz offenkundig *der* Ausdruck".

Seite 26, rechte Spalte, Zeile 23 von unten soll *nicht* heißen:
„zu erwartenden nähert (Abb. 10).",
sondern „zu erwartenden nähert (Abb. *11*).".

Seite 28, linke Spalte, Zeile 16 von oben soll *nicht* heißen:
„$a = 9{,}7$ Å. Wenn man bedenkt, daß die",
sondern „$a = 9{,}7$ *Å*. Wenn man bedenkt, daß die".

Seite 28, linke Spalte, Zeile 8 von unten soll *nicht* heißen:
„kristallähnlicher Vorgang stattgefunden hat.",
sondern „*der Kristallisation ähnlicher* Vorgang stattgefunden hat."

Die *Unterschrift von Abb. 6* soll *nicht* heißen:
„Mechanisches Entschmierungsgerät",
sondern „Gerät zur Bestimmung der Neigungstangente empirisch gegebener Kurven".

Die *Abb. 7 bis 20* haben *folgende Unterschriften*:

Abb. 7. 3%ige Crêpe-Hexan-Lösung, entschmierte Kurve, $a = 17{,}5$ cm, $p = 25{,}4$. Phot. Registrierung

Abb. 8. 1%ige Crêpe-Hexan-Lösung, entschmierte Kurve, $a = 23$ cm, $p = 25{,}4$. Phot. Registrierung

Abb. 9. 2,5%ige Crêpe-Diisopropyläther-Lösung, entschmierte Kurve, $a = 18$ cm, $p = 25{,}4$. Phot. Registrierung

Abb. 10. 1,4%ige Crêpe-Diisopropyläther-Lösung, entschmierte Kurve, $a = 21$ cm, $p = 100$. Impulszählung

Abb. 11. 1,7%ige Crêpe-Hexan-Lösung, gekocht, entschmierte Kurve, $a = 18$ cm, $p = 25{,}4$. Phot. Registrierung

Abb. 12. 2,6%ige Ameripol-Hexan-Lösung, entschmierte Kurve, $a = 20{,}9$ cm, $p = 25{,}4$. Phot. Registrierung

Abb. 13. 1,3%ige Crêpe-Diisopropyläther-Lösung, ultrazentrifugiert, verschmierte Kurve, $a = 21$ cm, $p = 100$. Impulszählung

Abb. 14. 2,7%ige Crêpe-Diisopropyläther-Lösung, ultrazentrifugiert, verschmierte Kurve, $a = 21$ cm, $p = 100$. Impulszählung

Abb. 15. 2%ige Ameripol-Diisopropyläther-Lösung, ultrazentrifugiert, verschmierte Kurve, $a = 21$ cm, $p = 100$. Impulszählung

Abb. 16. 4%ige Crêpe-Hexan-Lösung, gekocht, Verschmierungseffekt vernachlässigt, $a = 14$ cm, $p = 10{,}2$. Phot. Registrierung

Abb. 17. 3%ige Crêpe-Diisopropyläther-Lösung, Verschmierungseffekt vernachlässigt, $a = 14$ cm, $p = 10{,}2$. Phot. Registrierung

Abb. 18. 1,7%ige Crêpe-Hexan-Lösung mit 5% Azetonzusatz, Verschmierungseffekt vernachlässigt, $a = 14$ cm, $p = 10{,}2$. Phot. Registrierung

Abb. 19. 4%ige Buna 150-Toluol-Lösung, Verschmierungseffekt vernachlässigt, $a = 12{,}2$ cm, $p = 10{,}2$. Phot. Registrierung

Abb. 20. 4%ige Crêpe-Hexan-Lösung, bei 0° C gelagert, Verschmierungseffekt vernachlässigt, $a = 19{,}5$ cm, $p = 10{,}3$. Phot. Registrierung

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Dr. E. Ühlein, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Universitätsdruckerei Mainz GmbH

Zeitschrift für Ernährungswissenschaft

Journal of Nutritional Sciences — Journal des Sciences de la Nutrition

Unter Mitwirkung von
E. Abramson-Stockholm, *K. Bernhard*-Basel, *J. Brüggemann*-München, *H. Dam*-Kopenhagen, *W. Droese*-München, *A. Hock*-Berlin, *J. Kuprianoff*-Karlsruhe, *W. Lenkeit*-Göttingen, *H. Malmros*-Lund, *R. Nicolaysen*-Oslo, *L. Schmid*-Wien und *A. I. Virtanen*-Helsinki

Herausgegeben von
Prof. Dr. Dr. **Konrad Lang,** Direktor des Physiologisch-chemischen Universitätsinstitutes Mainz

Die Zeitschrift erscheint zunächst zwanglos nach Bedarf in einzeln berechneten Heften zu je etwa 60–80 Seiten. 4 Hefte bilden einen Band. Abonnementspreis pro Heft ca. DM 10,—

In Kürze liegt der 1. Band abgeschlossen vor!

INHALTSÜBERSICHT ÜBER BAND 1

Heft 1 (April 1960): 60 Seiten mit 14 z. T. farb. Abb. in 18 Einzeldarst. und 33 Tab. Abonnementspreis DM 10,— Einzelpreis DM 12,—

K. Lang (Mainz): Einführung/Introduction – *D. Glaubitt* und *J.-G. Rausch-Stroomann* (Hamburg), Untersuchungen über die Eisenresorption bei Gastroduodenitis – *B. Vajić, S. Sibalić, N. Radej* und *M. Mitrović* (Belgrad und Zagreb/Jugoslawien), Der Protein- Hämoglobin- und Tryptophan-Gehalt des Blutes bei Ernährung mit angereichertem Maismehl und Milch im Vergleich zu überwiegender Maisernährung – *H.-K. Gräfe* (Potsdam-Rehbrücke), Effektiver Lebensmittelverbrauch in der Werkessenverpflegung bei Schwer- und Schwerstarbeitern unter kalorischem Blickpunkt – *H. Malmros* und *G. Wigand* (Lund/Schweden), Die Bedeutung der mehrfach ungesättigten Fettsäuren, insbesondere für den Cholesterinstoffwechsel und als Schutz gegen die Atherosklerose – *J. Brüggemann, K. Eppinger* und *H. Zucker* (München), Untersuchungen über die Eiweißqualität von Sojaextraktionsschroten – *K. Bernhard* und *H. Wagner* (Basel/Schweiz), Fütterungs-Versuche an Ratten mit umgeesterten Fetten – *W. Kieckebusch, E. Krug* und *K. Lang* (Mainz), Die biologische Wertigkeit von Walfleisch – *K. Bernhard, F. Lindlar* und *H. Wagner* (Basel/Schweiz), Zur Verteilung körperfremder Fettsäuren im Tierkörper: Die Beteiligung der Erucasäure am Aufbau der Organ- und Depotfette nach längeren Gaben von Rapsöl – Buchbesprechungen – Mitteilungen

Heft 2 (Juni 1960): 64 Seiten mit 18 Abb. und 14 Tab. Abonnementspreis DM 10,—, Einzelpreis DM 12,—

H. Schön und *J. Brech* (Erlangen), Untersuchungen über die Ketogenese aus verschiedenen nahrungsüblichen Fetten – *G. Verdonk, A. van der Schueren, A. Moreau* et *A. de Ruyter* (Gand/Belgique), Le travailleur et son alimentation en collectivité – *C. J. Brechter* (Lund/Schweden), Über den Einfluß der Zufuhr verschiedener Fettsäuren auf das Serumcholesterin bei Hähnchen – *P. Roine, E. Uksila, H. Teir* and *J. Rapola* (Helsinki/Finland), Histopathological changes in rats and pigs fed rapeseed oil – Buchbesprechungen

Heft 3 (September 1960): 52 Seiten mit 7 Abb. und 20 Tab. Abonnementspreis DM 10,—, Einzelpreis DM 12,—

W. Heimann, K. Wucherpfennig und *H. J. Reintjes* (Karlsruhe), Einfluß der Obstmaische-Erwärmung und der Obstmaische-Fermentierung auf die Gewinnung von Fruchtsäften – *W. Kieckebusch* (Mainz), Zur Frage der Schutzwirkung von Thiamin bei chronischer Alkoholintoxikation – *H.-K. Gräfe* (Potsdam-Rehbrücke), Problematik der Ernährungssituation in Schwer- und Schwerstarbeiterkreisen – *U.-M. Niemi* and *P. Roine* (Helsinki/Finland), The effect of rapeseed oil on the thyroid function of rats – *R. Müller* und *W. Bittner* (Bonn), Vergleich von Frisch- und Trockenmagermilch in Versuchen mit Albinoratten – Buchbesprechungen

Heft 4 (Dezember 1960): ca. 64 Seiten mit 7 Abb. in 19 Einzeldarst. und 16 Tab. Abonnementspreis ca. DM 10,—, Einzelpreis ca. DM 12,—

W. Heimann und Mitarbeiter (Karlsruhe), Einfluß der Maische-Erwärmung und der Maische-Fermentierung auf die Gewinnung von Weinen – *K. H. Menke* (Bonn), Kobalt- und Vitamin B_{12}-Stoffwechsel beim Huhn, 1. Mitteilung – *W. Schmidt-Lorenz* (Karlsruhe), Modellversuche zur Pasteurisierung von salmonelleninfiziertem Trockenvollei durch elektrische Hochfrequenzerhitzung – *W. Kieckebusch* (Mainz), Vitamin A-Wachstums- und Leberspeichertest mit gleichzeitiger Prüfung eines wasser- und fettlöslichen Präparates – *W. Wirths* (Dortmund), Bericht über den V. Internationalen Ernährungskongreß Washington 1960 – Buchbesprechungen – Mitteilungen – Autoren- und Sachregister zu Band 1

Supplementum 1: Aktuelle Probleme des Mineralstoffwechsels. Vorträge und Diskussionen der Wiener Expertentagung 1960. Herausgegeben von *R. Auerswald* (Wien). Ca. 160 Seiten mit zahlr. Abb. und Tab. Abonnementspreis ca. DM 30,—, Einzelpreis ca. DM 36,— (erscheint Anfang 1961)

H. Langendorf (Mainz), Zur Physiologie des Säurebasenhaushaltes – *E. Zweymüller* (Wien), Die renale Regelung des Säurebasenhaushaltes – *R. Auerswald* (Wien), Zur Frage der Beeinflussung des Ionen-Gleichgewichtes durch Infusionslösungen – *W. Droese* (München), Der Säurebasenhaushalt, ein Maßstab zur Beurteilung der Wertigkeit von Nahrungen für den Säugling – *H. van Genderen* (Utrecht/Holland), Phosphatbedarf und Grenzen der Phosphatzufuhr – *L. Prokop* (Wien), Mineral-, insbesondere Phosphatstoffwechsel und Leistungsfähigkeit – *W. Swoboda* (Wien), Störungen des Phosphatstoffwechsels im Kindesalter – *F. Hahn* (Freiburg i. Br.), Pathologie der Polyphosphate – *E. Schütte* (Berlin), Zur Physiologie des Calciumstoffwechsels – *R. Nicolaysen* (Oslo/Norway), The calcium requirement of man at all ages – *H. Jesserer* (Wien), Zur Pathologie des Calciumstoffwechsels – *F. Holtz* (Frankfurt a. M.), Vitaminierung durch UV-Bestrahlung – *H. Mai* (Münster i. W.), Stellungnahme des Pädiaters – *K. Kereszteši* (Wien), Mineralhaushalt und Zähne – *W. Weis* (Wien), Spurenelemente in Diätetik und Therapie – *O. Hornykiewicz* (Wien), Caeruloplasmin – *W. Keiderling* (Freiburg i. Br.), Pathologie des Kupferstoffwechsels – *K. Lang* (Mainz), Zusammenfassung der Ergebnisse – sowie sämtliche Diskussionen

Probehefte der Zeitschrift stehen auf Anforderung kostenlos zur Verfügung

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

FILED IN STACKS
23 Jan 61 B

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Georg-Voigt-Str. 1 oder
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Dr. E. Ühlein, Frankfurt a. M.-Niederrad, Kandelstr. 4.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine in deutscher, englischer oder französischer Sprache abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Mit der Übergabe des Manuskripts überträgt der Verfasser dem Verlag auch das Recht, die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen seines Beitrages oder eines Teiles desselben nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 zu genehmigen. Diese Genehmigung bezieht sich nur auf die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen in gewerblichen Unternehmen zum innerbetrieblichen Gebrauch. Das Abkommen sieht vor, daß 50% des Reinerlöses zu Gunsten eines Urheberfonds verbucht werden.
Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weitergeliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. Für jedes Photokopierblatt eines Beitrages oder Beitragsteiles aus dieser Zeitschrift ist eine Wertmarke von DM —,30 zu verwenden. Diese Wertmarken sind bei der Inkassostelle für Photokopiergebühren beim Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V., Frankfurt a. M., erhältlich. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 70966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany